

Cobalt Tetraphenylporphyrin-benzylimidazole을 포함한 산소 촉진수송막

이 승 환 · 박 세 형 · 박 정 훈[†]

동국대학교 화공생물공학과
(2018년 12월 3일 접수, 2018년 12월 28일 수정, 2018년 12월 28일 채택)

Facilitated Oxygen Transport through a Polyethersulfone Membrane Containing Cobalt Tetraphenylporphyrin-Benzylimidazole

Seung Hwan Lee, Se Hyung Park, and Jung Hoon Park[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Republic of Korea
(Received December 3, 2018, Revised December 28, 2018, Accepted December 28, 2018)

요약: Cobalt tetraphenylporphyrin-benzylimidazole (CoTpp-BIm)을 산소 운반체로 이용하여 polyethersulfone (PES)와의 혼합물을 기반으로 하는 혼합 구조의 평판형 분리막의 기체 분리 성능을 조사하였다. CoTpp-BIm이 혼합된 PES막은 손가락 구조와 스폰지형 구조가 혼합된 비대칭 구조를 가졌고, 상부표면은 치밀한 형태를 보였다. 기체분리 성능 실험은 94%의 N₂ 기체에 6%의 O₂가 혼합된 기체를 사용하여 평가하였다. 산소 및 질소 투과율은 ΔP 가 15~228 cmHg 범위에서 실험하였고, PES막의 투과면은 진공수준으로 유지되었다. CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 산소 투과율은 공급 압력이 감소함에 따라 증가하였다. 공급 압력이 15 cmHg일 때 산소 투과율(P_{O_2})은 6676 Barrer이었고, O₂/N₂ 선택도(α)는 6.1, 촉진인자(F)는 2.39까지 증가하였다. 이를 바탕으로 PES막에 CoTpp-BIm을 첨가하면 산소분리 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

Abstract: The gas separation performance of a mixed membrane structure based on a mixture of polyethersulfone (PES) and cobalt tetraphenylporphyrin-benzylimidazole (CoTpp-BIm) as an oxygen carrier was investigated. The CoTpp-BIm mixed PES membrane had an asymmetric structure with a mixture of finger structure and sponge-like structure, and the upper surface was dense. The gas separation performance test was carried out using 94% N₂ gas and 6% O₂ mixed gas. Oxygen and nitrogen permeability coefficients were measured at ΔP ranging from 15 to 228 cmHg and the permeate side of the PES membrane was maintained at vacuum level. The oxygen permeability coefficient of CoTpp-BIm mixed PES membranes increased as supplied pressure was decreased. When the supply pressure was 15 cmHg, the gas permeability (P_{O_2}) was 6676 Barrer, the O₂/N₂ selectivity (α) was 6.1, and the promoting factor (F) was 2.39. Based on these results, it was confirmed that the addition of CoTpp-BIm to the PES film improved the oxygen separation characteristics.

Keywords: Facilitated transport, Cobalt tetraphenyl porphyrin, Gas separation, Oxygen membrane

1. 서 론

연소 후 포집 및 저장 기술은 CO₂ 배출을 줄이는데 중요하다[1]. 아민계 흡수공정을 사용하는 CO₂ 포집 공정은 현재 석탄 또는 가스 연소 발전소에서 사용되어 있다[2]. 그러나 연소 가스에 포함되어 있는 O₂, SO_x 및

Fly ash에 의해서 CO₂ 흡수 과정의 아민 용매는 산화 및 부식의 문제점을 나타내게 된다. 이는 석탄 연소 발전소에서 작동하는 파일럿 플랜트의 공정비용을 증가시킨다[3,4].

아민의 산화 문제를 최소화하기 위해 용매, O₂ 제거제, 반응 억제제, 금속 이온 봉쇄제 및 안정적인 염이 산

[†]Corresponding author(e-mail: pjhoon@dongguk.edu, <http://orcid.org/0000-0002-8410-8005>)

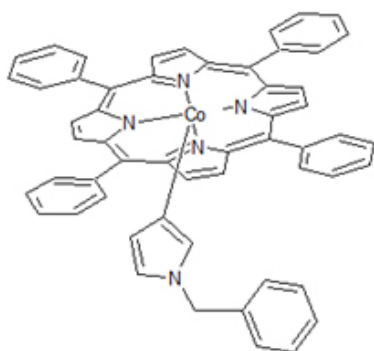


Fig. 1. Cobalt tetraphenyl porphyrin (CoTpp) complexed with N-benzylimidazole (BIm).

화 방지제로 사용되어왔다[5]. 이러한 문제점을 근본적으로 극복하고 석탄 화력 발전소에서 적용 가능한 이산화탄소 포집 공정의 경제성을 개선하기 위해서는 산소를 포함한 불순물을 제거하는 고효율 전처리 기술이 필요하다.

고분자 분리막의 한계는 투과율과 선택도가 역상관 관계를 가지고 있다는 점이다. 하지만 무기 물질[6], 유기-무기 하이브리드[7,8], 첨단 고분자 물질[9] 및 촉진수송막[10,11]은 이러한 한계를 극복하는 것으로 보고되어 지고 있다. 촉진수송막은 특정 분자를 선택적으로 가역 반응하는 운반체를 함유한다. 촉진수송막은 운반체가 없는 일반 고분자 분리막의 용액-확산 전달에 추가적으로 운반체의 매개수송을 더하여 투과율은 상승하게 된다[12]. 그렇기에, 배연 가스 상태와 같은 낮은 산소 농도를 가진 공급가스(feed gas)에도 적용될 수 있다[13].

Cobalt hemoglobin은 1980년대에 낮은 산소 친화성으로 가역적으로 산소에 반응한다고 보고되었다[14]. Nishide의 연구에서 Cobalt-picket fence porphyrins이 산화 안정성을 가지며 Cobalt tetraphenyl porphyrins와 결합된 질소 리간드가 가역적인 산소 결합을 증가시킬 수 있다고 보고했다[15,16].

Nishide의 연구에서 CoTpp-OIm은 높은 선택도를 가졌지만 CO₂포집 공정의 전처리에 사용하기에 촉진수송막의 산소 투과율은 낮았다[24]. 또한 P. Huang의 연구를 보면 산소 투과율은 높지만 O₂/N₂ 선택도가 낮아지는 문제점이 발생했다[26]. 그렇기에 CO₂포집 공정의 전처리에 사용되기엔 부적합하였고 추가적으로 높은 산소 투과율을 가지며 O₂/N₂ 선택도 또한 높은 새로운 촉진수송막의 개발이 필요하다.

본 연구에서 고분자 구조체로 polyethersulfone (PES)을 사용하였다. 또한 높은 산소 투과율을 가지기 위해 Cobalt tetraphenylporphyrin (CoTpp)를 산소 운반체로서 사용하였으며, N-benzylimidazole (BIm)을 질소성 리간드로 이용하여 산소 촉진수송 막을 제조하였다. 산소 촉진수송막의 기체 투과 성능은 O₂ 및 N₂를 사용하여 평가했다.

2. 실험

2.1. 실험재료

Polyethersulfone (PESf, BASF, Germany), Cobalt tetraphenylporphyrin (CoTpp, ALDRICH, USA), N-benzylimidazole (BIm, ALDRICH, USA)을 추가 정제 없이 사용했다. 1-methyl-2-pyrrolidionone (NMP, SAMCHUN, Korea)와 Tetrahydrofuran (THF, SAMCHUN, Korea)을 용매로서 사용했다.

2.2. CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 제조

PESf를 NMP 용매에 첨가하여 중합체 용액을 형성시켰다. 중합체 농도는 제조된 분리막에서 상부층이 조밀하게 형성되도록 실험적으로 결정되었다. 중합체 용액에 THF, CoTpp, BIm을 첨가하였고, CoTpp와 BIm의 몰 비는 1 : 2로 고정되었다. Benzylimidazole은 porphyrin을 평면 구조에서 비대칭 구조로 변형시키는 역할을 한다. 혼합용액은 4시간 동안 sonication하여 CoTpp와 BIm이 PESf 혼합액 내에 균일하게 분산되도록 혼합하였다.

질소 리간드인 BIm은 CoTpp에 결합되며, BIm이 결합된 CoTpp의 구조적으로 비어있는 위치에 산소가 결합되게 된다(Fig. 1). Nishide의 연구결과에 따르면 porphyrin에 Benzylimidazole과 같은 질소성 리간드가 결합되어 있을 때, 가역적 산소결합 친화성이 향상된다고 한다[16]. 따라서 본 실험에 이용한 five-coordinate cobalt tetraphenyl porphyrin은 더 높은 산소 친화성을 나타낼 수 있다.

생성된 균질 용액을 spiral bar coater #6을 사용하여 유리판 위에 주조하고 탈이온수에 1시간 동안 담가 비대칭 구조를 형성했다[17]. 상전이 후, CoTpp-BIm이 혼합된 PES막은 실온에서 하룻밤 동안 건조되었고 단면 Scanning electron microscopy (SEM, JEOL, USA) 이미지를 통해 두께가 50 μm임이 확인되었다. 제조과정

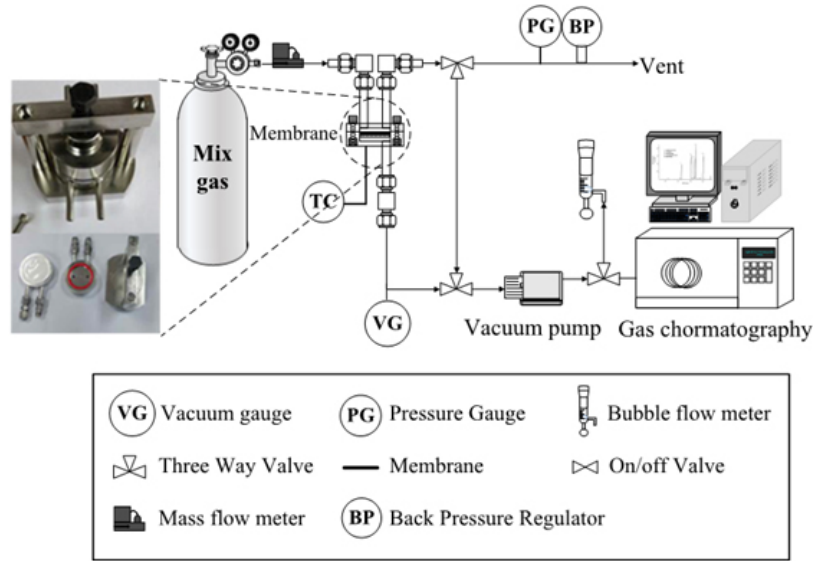


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for gas permeation.

의 sonication을 통해 CoTpp-BIm은 혼합액 내에 물리적으로 분산되어 고정되었다[24]. CoTpp-BIm은 Table 1은 본 연구에서 사용된 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 제조조건을 요약한 것이다.

2.3. CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 특성

CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 형태와 직경을 SEM 이미지를 통해 조사하였다. CoTpp-BIm이 혼합된 PES막에서의 산소 운반체(CoTpp)의 분산을 확인하기 위하여 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS, S-4700, HITACHI, Japan)를 이용해 Cobalt 원소에 대한 Elemental mapping 및 Line scanning을 수행했다.

2.4. 기체 투과율 측정

다양한 기체 공급 압력에 대한 O₂ 및 N₂ 투과율은 Fig. 2에 나와 있는 low vacuum permeation apparatus를 사용하여 측정되었다. 막 면적 12.57 cm²인 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막을 94%의 N₂기체에 6%의 O₂가 혼합된 기체를 사용하여, 기체 분리 특성을 평가했다.

가스 크로마토그래피(GC-TCD, Agilent 6890, USA)를 사용하여 5 Å molecular sieve column으로 분석했다. 기체 투과율 P (cm³(STP)cm/cm² · s · cmHg)는 식 (1)과 같이 정의된다.

$$P = Rl\Delta p^{-1}A^{-1} \quad (1)$$

Table 1. Parameters for Preparing CoTpp-BIm Loaded PES Membrane

Composition	wt%
Polyethersulfone (PES)	27.31
Tetrahydrofuran (THF)	8.81
1-methyl-2-pyrrolidionone (NMP)	59.53
N-benzylimidazole (BIm)	1.39
Cobalt tetraphenyl porphyrin	2.96
Sonicating	4 hr
Phase inversion in deionized water	1 hr
Drying at room temperature	overnight

여기서 R은 가스 유량(cm³ · s⁻¹), l는 막의 두께(cm), Δp는 공급 측과 투과 측의 압력 차이(cmHg)이고 막으로 A는 투과 면적(cm²)이다.

ΔP의 범위는 15~228 cmHg이었고, CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 투과면은 진공수준으로 유지되었다. 진공 펌프에서 배출된 가스를 GC-TCD로 가스 조성을 분석하고, bubble flow meter를 이용하여 유량을 측정하였다. 공급면 및 투과면의 압력은 압력 변환기에 의해 기록되었다.

촉진인자(F)는 낮은 공급 압력(15 cmHg)과 높은 공급 압력(228 cmHg)에서의 P_{O₂}의 비율로 정의되며, 선택도(α)는 투과면에서의 O₂/N₂ 비율로 정의되었다.

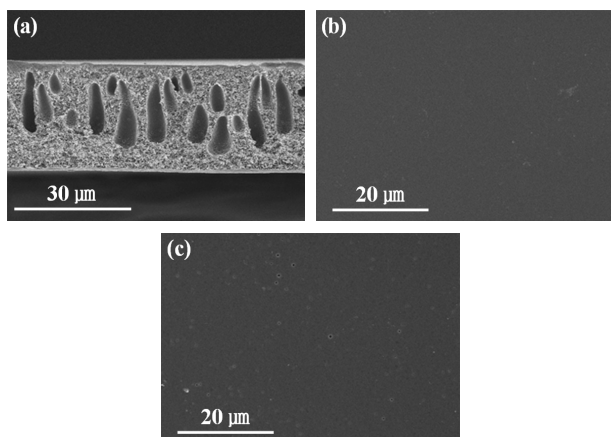


Fig. 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of the CoTpp-BIm loaded PES membrane: (a) cross-section; (b) top surface; (c) bottom surface.

3. 결과 및 고찰

3.1. CoTpp-BIm이 혼합된 PES 분리막의 특징

Fig. 3은 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 SEM 이미지이다. 치밀한 표면층과 내부의 손가락 및 스펀지 형태를 가진 비대칭 분리막임을 확인할 수 있었다(Fig. 3(a)). 용매와 비용매에 의해 형성된 손가락형 구조는 Knudsen 확산을 향상시키고 가스 투과를 증가시킬 수 있다.

CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 상부 및 하부 표면은 다른 형태의 미세 구조를 갖는다. 이는 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막 중합체 용액 상부를 비용매와 먼저 접촉시켰기 때문이다. Fig. 3(a), (b)에 표시된 바와 같이 상부 표면의 중합체 농도가 높아, 얇고 치밀한 구조를 형성시킬 수 있었다[18,19]. 반대로, Fig. 3(c)와 같이 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 바닥면에 미세기공이 관찰되었다. 치밀한 상부 표면이 중합체 용액의 상향 유동을 방해하기 때문에, 중합체 용액 내의 용매는 아래로 흘러서 미세기공을 형성하였다.

CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 단면과 표면에서 EDX elemental mapping을 수행한 결과 Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 코발트 원소인 산소 운반체가 PES 중합체 구조체에 전체적으로 분산되어 있었다. Nishide에서 연구된 바에 따르면 산소 수송은 막에 고정된 운반체에 의해 향상되기 때문에 제조한 CoTpp-BIm이 혼합된 PES 분리막의 산소수송은 분리막 전체에 걸쳐 향상되었다[20].

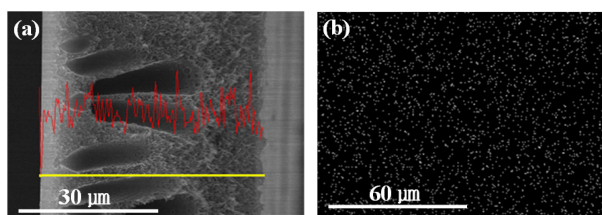


Fig. 4. EDX elemental mapping and line scan images of CoTpp-BIm loaded PES membrane: (a) line scan for cobalt of cross section; (b) elemental mapping of cobalt element of top surface.

3.2. CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 기체 투과율

CoTpp-BIm이 혼합된 PES막에서 산소 투과율은 Fig. 5와 같이 공급 압력이 감소함에 따라 점진적으로 증가하며, 15 cmHg에서 6,676 Barrer까지 증가했다. 막에 고정된 CoTpp-BIm은 산소와 가역적으로 결합하여 촉진수송 하였기에 질소 투과율에 비해 산소 투과율이 더 높은 결과를 나타내게 되었다. 이로 인해 압력에 따른 산소 투과율의 지표인 촉진인자(F)는 2.39로 나타내게 되었다.

제조한 CoTpp-BIm이 혼합된 촉진수송막이 고압에서 보다 저압에서 더 높은 선택도를 가지는 이유로는 촉진수송의 주요 메커니즘인 hopping 메커니즘의 영향이 크다. hopping 메커니즘은 압력에 의한 영향이 적기 때문에 압력이 높아짐에 따라 투과율이 감소하게 되었다. 또한 압력에 증가에 따라서 구조체의 기공으로 산소 및 질소의 투과가 동시에 증가하여 선택도 또한 감소하게 되었다.

공급압력 15 cmHg에서 P_{O_2} 와 α 는 각각 6676 Barrer 과 6.1에 이르렀다(Fig. 6). Poly(diphenylacetylene)막($P_{O_2} = 6,000$, $\alpha = 1.28$)[21]과 비교하여 CoTpp-bIm이 혼합된 PES막의 산소 투과율은 비슷한 값이며 선택도는 약 5배 정도 높았다. 고압에서보다 저압에서 더 높은 α 와 F 값을 가진다는 것은 저농도의 산소에서 산소 전달이 보다 용이하다는 것을 의미한다. 따라서 CoTpp-bIm이 혼합된 PES막은 저농도의 산소를 포함하는 배연 가스 전처리과정에 사용할 수 있다.

Fig. 7에서 공급가스와 투과가스의 순도를 비교해 보았다. 공급압력이 15 cmHg일 때 산소 플럭스는 $145.06 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 이다. 이 지점에서 질소 대비 산소의 순도($O_2 \text{ flux}/N_2 \text{ flux}$)는 27.9%이었으며, 이는 주입된 feed gas의 조성인 6%의 산소에 비해 증가된 수치이다. 또한 공급압력이 점차 증가함에 따라 $O_2 \text{ flux}$ 는 증가하

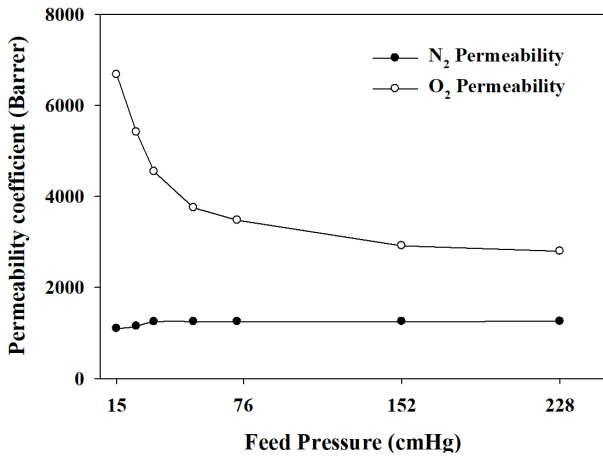


Fig. 5. The permeability coefficients for oxygen and nitrogen in various feed pressure.

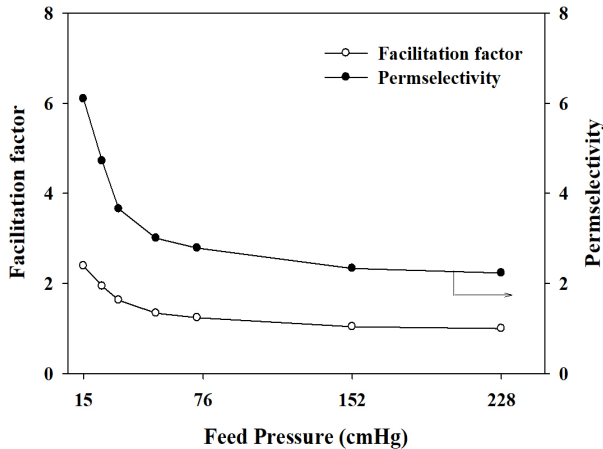


Fig. 6. The Facilitation factor and permselectivity in various feed pressure.

지만 N₂ flux도 증가하기 때문에 투과가스의 순도는 점차 낮아지게 된다. 공급가스의 압력이 228 cmHg까지 증가하였을 때 투과된 산소의 순도는 12.5%까지 감소하였다. 순도가 감소한 원인은 앞서 설명한 투과율이 감소한 원인과 관련해서 설명할 수 있다.

Table 2에는 문헌[23,25,27-31]에 보고된 촉진수송막의 산소 운반체, 중합체 또는 용매, O₂/N₂ 선택도 및 산소 투과율을 기재했다. 몇몇 촉진수송막의 O₂/N₂ 선택도는 10 이상이지만 산소 투과율은 CO₂ 포집 공정의 전처리에 사용하기에는 너무 낮았다[23,25]. 대조적으로 산소 투과율을 향상시키게 되면, O₂/N₂ 선택도는 5 미만이었다[27,31].

본 연구에서 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 선택도

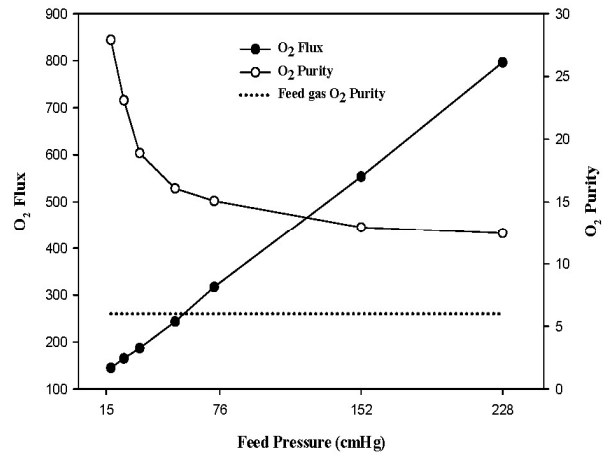


Fig. 7. O₂ Flux and O₂ Purity in various feed pressure.

는 상당히 향상되었고 O₂/N₂선택도는 6 이상이였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막을 상전이 및 평판형 분리막으로 성공적으로 제조하였다. 고정된 산소운반체인 CoTpp-BIm은 EDX를 통해 혼합된 PES막에 고르게 분산되어 있음을 확인하였다. 또한 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막은 SEM 이미지를 통해 치밀한 표면과 손가락 및 스폰지 모양의 내부를 가진 비대칭 구조로 구성되어있음을 확인하였다. 상층면의 얇은 치밀한 표면층에 분산된 산소 캐리어는 산소 선택성을 향상시켰고, 막의 내부 다공성 구조는 확산도와 가스 투과율을 증가시켰다. CoTpp-BIm이 혼합된 PES막의 공급 압력이 15 cmHg일 때 산소 투과율(P_{O_2})은 6,676 Barrer이었고, O₂/N₂ 선택도(α)는 6.1, 촉진인자(F)는 2.39까지 증가하였다. 높은 산소 투과율을 가진 CoTpp-BIm이 혼합된 PES막은 6 이상의 선택도를 얻었다.

감 사

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2017R1D1A1B03036250).

Table 2. Selected Performances of Facilitated Transport Solid Membranes for O₂/N₂ Separation

Oxygen carrier	Polymer/solvent	O ₂ /N ₂	Permeability	Ref
		selectivity	coefficient ^a	
		α	P_{O_2}	
CoFPP	Nafion	14	2.2	[7]
[meso-a,a,a,a-Tetrakis(o-pivalamidophenyl)-porphyrinatocobalt]	Poly(octyl methacrylate-co-1-vinylimidazole)	-	70	[22]
[$\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -meso-tetrakis(o-pivalamidophenyl)porphinato]cobalt(II)-1-methylimidazole	Poly(butyl methacrylate)	12	23	[23]
meso- $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -tetrakis(o-pivalamidophenyl)porphmatmobalt(II)	poly(octylmethacrylate-co-1-vinylimidazole)(OIm)	8.3	4.1	[15]
Cobalt tetra-tert-butyltetraazaporphyrin	Poly[(octyl methacrylate)-co-vinylimidazole]	28	2.9	[24]
		4	20	
2,9,16,23-Tetra-tert-butyl cobalt-phthalocyanine	poly(octyl methacrylate-co-vinylimidazole)	35	55	[25]
		56	83.7	
(N,N'-disalicylideneethylenediamine)cobalt(II)	poly-(dimethylsiloxane)	2.23a	596	
cobalt di-(3-methoxysalicylal tertbutylamine)	poly-(dimethylsiloxane)	2.17a	598	
(N,N'-disalicylideneethylenediamine)cobalt(II)	ethylcellulose	4.1a	14.5	[26]
cobalt di-(3-methoxysalicylal tertbutylamine)	ethylcellulose	3.72a	14.2	
PCoS	ethylcellulose	3.96a	13.6	
vinyl acetic acid cobalt	poly-(dimethylsiloxane)	3.42	690	[27]
Co(s-Et ₂ en) ₂ (NO ₃) ₂	Styrene-vinylbenzyl chloride, Styrene-methacrylamidoethyl	12.2	39.9	[28]
Cosalen	Styrene-butadiene-styrene	3.4	23.4	[29]
Co3	Styrene-butadiene-styrene	2.94	62	[30]
Cobalt-picket fence porphyrin	Poly(octylmethacrylate-co-vinylimidazole)	10	100	[31]
Cobalt-tetraphenyl-porphyrin	polyethersulfone	6.1	6676	This work

Reference

- International energy agency (IEA), "CO₂ capture and storage: A key carbon abatement option", (2008).
- T. S. Chung, D. Patino-Echeverri, and T. L. Johnson, "Expert assessments of retrofitting coal-fired power plants with carbon dioxide capture technologies", *Energ. Policy.*, **39**, 5609 (2011).
- J. N. Knudsen, J. N. Jensen, P.-J. Vilhelmsen, and O. Biede, "Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents", *Enrgy. Proced.*, **1**, 783 (2009).
- R. J. Notz, I. Tönnies, N. McCann, G. Scheffknecht, and H. Hasse, "CO₂ capture for fossil fuel-fired power plants", *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 163 (2011).
- S. G. George and T. R. Gary, "Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO₂ capture processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2513 (2006).
- H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, "Dense ceramic membranes for oxygen separation in: A.J. Burggraaf, L. Cot(Eds.)", *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, **4**, 435 (1996).
- M. Shoji, K. Oyaizu, and H. Nishide, "Facilitate

- oxygen transport through a Nafion membrane containing cobalt porphyrin as a fixed oxygen carrier”, *Polymer.*, **49**, 5659 (2008).
8. A. F. Ismail, R. A. Rahim, and W. A. W. A. Rahman, “Characterization of polyethersulfone/Matrimid® 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O₂/N₂ gas separation”, *Sep. Purif. Technol.*, **63**, 200 (2008).
 9. M. B. Peter, J. M. Kadhum, E. T. Carin, S. G. Bader, J. R. Kevin, B. M. Neil, and F. Detlev, “Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity”, *J. Membr. Sci.*, **251**, 263 (2005).
 10. W. B. Richard, C. R. Ian, and K. L. Harold, “Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air: I. Introduction and passive liquid membranes”, *J. Membr. Sci.*, **31**, 15 (1987).
 11. M. J. Bruce, W. B. Richard, L. M. Stephen, L. S. Kelly, C. R. Ian, E. T. Mark, and K. L. Harold, “Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air: II. Facilitated-transport membranes”, *J. Membr. Sci.*, **31**, 31 (1987).
 12. C. H. Park, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, “Facilitated transport: Basic concepts and applications to gas separation membranes”, *Membr. J.*, **27**, 205 (2017).
 13. R. J. Notz, I. Tönnies, N. McCann, G. Scheffknecht, and H. Hasse, “CO₂ capture for fossil fuel-fired power plant”, *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 163 (2011).
 14. M. A. Goldberg, S. P. Dunning, and H. F. Bunn, “Regulation of the erythropoietin gene: Evidence that the oxygen sensor is a heme protein”, *Science*, **242**, 1412 (1988).
 15. H. Nishide, H. Kawakami, S. Toda, E. Tsuchida, and Y. Kamiya, “Selective sorption and facilitated transport of oxygen in porphinatocobalt-coordinated polymer membranes”, *Macromolecules*, **24**, 5851 (1991).
 16. H. Shinohara, T. Arai, and H. Nishide, “Oxygen-binding to simple cobaltporphyrins combined with polyvinylimidazole,” *Macromol. Sy.*, **186**, 135 (2002).
 17. C. Barth, M. C. Gonçalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, and B. A. Wolf, “Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during formation on their performance”, *J. Membr. Sci.*, **169**, 287 (2000).
 18. D. J. Lin, C. L. Chang, T. C. Chen, and L. P. Cheng, “On the structure of porous poly(vinylidene fluoride) membrane prepared by phase inversion from water-NMP-PVDF system”, *J. Sci. Eng.*, **5**, 95 (2002).
 19. L. Broens, F. W. Altena, and C. A. Smolders, “Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena”, *Desalination.*, **32**, 33 (1980).
 20. B. Shentu and H. Nishide, “Facilitated oxygen transport membranes of picket-fence cobaltporphyrin complexed with various polymer matrixes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5954 (2003).
 21. M. Teraguchi and T. Masuda, “Poly (diphenylacetylene) membranes with high gas permeability and remarkable chiral memory”, *Macromolecules.*, **35**, 1149 (2002).
 22. T. Suzuki, H. Yasuda, H. Nishide, X. S. Chen, and E. Tsuchida, “Electrochemical measurement of facilitated oxygen transport through a polymer membrane containing cobaltporphyrin as a fixed carrier”, *J. Membr. Sci.*, **112**, 155 (1996).
 23. H. Nishide, M. Ohyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, “Spectroscopic Study of oxygen sorption and diffusion in a membrane containing a cobalt porphyrin complex”, *Polym. J.*, **19**, 839 (1987).
 24. H. Shinohara, H. Shibata, D. Wöhrle, and H. Nishide, “Reversible oxygen binding to the polymeric cobalt tetraazaporphyrin complex and oxygen-facilitated transport through its Membrane”, *Macromol. Rapid. Comm.*, **26**, 467 (2005).
 25. N. Preethi, H. Shinohara, and H. Nishide, “Reversible oxygen-binding and facilitated oxygen transport in membranes of polyvinylimidazole complexed with cobalt-phthalocyanine”, *React. Funct. Polym.*, **66**, 851 (2006).

26. Y. He, J. Yang, H. Li, and P. Huang, "The effect of oxygen carriers on gas transport through polysiloxane and ethylcellulose membranes", *Polymer*, **39**, 3393 (1998).
27. H. X. Rao, F. N. Liu, and Z. Y. Zhang, "Oxygen-enriching properties of silicone rubber crosslinked membrane containing cobalt", *J. Membr. Sci.*, **296**, 15 (2007).
28. M. S. Delaney, D. Reddy, and R. A. Wessling, "Oxygen/nitrogen transport in glassy polymers with oxygen-binding pendent groups", *J. Membr. Sci.*, **49**, 15 (1990).
29. J. M. Yang and G. H. Hsiue, "Oxygen permeation in SBS-g-VP membrane and effect of facilitated oxygen carrier", *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1141 (1990).
30. G. H. Hsiue and J. M. Yang, "Epoxidized styrene-butadiene-styrene block copolymer membrane complexes with cobalt schiff bases for oxygen permeation", *Macromolecules*, **24**, 4010 (1991).
31. B. Shentu, H. Shinohara, and H. Nishide, "High oxygen permeation and persistent oxygen-carrying in a poly (vinylimidazole-co-fluoroalkyl methacrylate)-cobaltporphyrin membrane", *Polym. J.*, **33**, 807 (2001).