

개방 단말 동축선을 활용한 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 이들의 이성분계 혼합물의 유전 이완 측정과 해석

김효중¹, 송승완^{1*}, 윤태준^{2,3*}

¹충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로99

²서울대학교 첨단융합학부

08826 서울특별시 관악구 관악로1

³서울대학교 화학생물공학부 및 화학공정신기술연구소

08826 서울특별시 관악구 관악로1

(2024년 6월 4일 투고; 2024년 7월 6일 수정본 접수; 2024년 7월 8일 채택)

Open-ended Coaxial Probe Technique for the Dielectric Characterization of Propylene Carbonate, Dimethyl Carbonate and Their Mixtures from 0.1 to 8 GHz at 288.15, 298.15, and 308.15 K

Hyo Jung Kim¹, Seung-Wan Song^{1*}, and Tae Jun Yoon^{2,3*}

¹Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University
Daejeon 34134, Republic of Korea

²School of Transdisciplinary Innovations, Seoul National University
Seoul 08826, Republic of Korea

³School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Processes, Seoul National University
Seoul 08826, Republic of Korea

(Received for review June 4, 2024; Revision received July 6, 2024; Accepted July 8, 2024)

요 약

리튬 이온 전지 전해액은 양극과 음극 사이 리튬 이온의 이동의 매개체로 배터리의 수명과 셀 특성 등을 결정한다. 특히 전해액의 유전율은 염을 해리할 수 있는 용매의 능력으로 전해액 조성을 결정하는 중요한 물성이다. 본 연구에서는 전해액의 유전율을 빠르고 높은 신뢰도로 측정할 수 있는 방법으로 개방 단말 동축선(open-ended coaxial probe, OECP) 시스템을 구축하고 propylene carbonate, dimethyl carbonate 및 이들 혼합물의 복소 유전율을 0.1 ~ 8 GHz의 주파수 영역과 288.15, 298.15, 그리고 308.15 K의 온도에서 측정하였다. 모든 정적 유전율 자료는 기존 문헌과 높은 일치도를 보였으며 Wang-Anderko 열역학 모형으로 1% 내외의 정확도로 상관할 수 있었다. 추가적으로 유전 이완 시간과 이완 함수의 지수 항 등의 이완 파라미터의 분석 결과 전해질 혼합물의 구조는 propylene carbonate의 몰분율이 0.4일 때를 기점으로 크게 변함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 본 연구에서 구축한 OECP 시스템이 다양한 전해질의 유전율을 신속하고 높은 신뢰도로 측정할 수 있으며 이들의 미시 구조를 해석할 수 있는 유용한 도구로 활용될 수 있음을 보여준다.

주제어 : 유기 전해질, 개방 단말 동축선, 복소 유전율 측정, 미시 구조 특성화

Abstract : Electrolytes are one of the essential components of a lithium-ion battery. They determine the battery's lifespan and cell characteristics. The dielectric constant is a key thermophysical property for determining how much salt can be dissociated and solvated in a solution. Hence, fast and reliable dielectric constant measurement is essential when formulating an electrolyte solution. This work implemented an open-ended coaxial probe (OECP) station as a quick and reliable tool to measure the complex permittivity spectra of electrolyte solutions. The capability of the OECP station was tested by measuring the complex permittivity of propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), and their mixtures from 0.1 to 8 GHz at 288.15, 298.15, and 308.15 K. The obtained dielectric spectra were then interpreted based on dielectric relaxation models and thermodynamic theories. The

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swsong@cnu.ac.kr, Tel: +82-42-821-7008, Fax: +82-42-822-6637 (Seung-Wan Song)

E-mail: tyoon124@snu.ac.kr, Tel: +82-2-880-8108, Fax: +82-2-875-0853 (Tae Jun Yoon)

https://doi.org/10.7464/kset.2024.30.3.228 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

measured static dielectric constant data agreed well with the data from previous studies. They were also correlated using the Wang-Anderko thermodynamic model, showing approximately a 1% deviation from the experimental data. In addition, the relaxation characteristics, including the relaxation time and the Cole-Davidson exponent, showed that the microstructure of the solution significantly changes at the propylene carbonate mole fraction of 0.4. These results and methodologies are expected to contribute to the further understanding of electrolyte solutions and ultimately lead to the optimization of electrolyte formulation for lithium-ion batteries.

Keywords : Organic electrolytes, Open-ended coaxial probe, Complex permittivity, Microstructural characterization

1. 서 론

21세기 인류에게 주어진 과업은 탄소 중립의 실현을 통한 기후 변화 위기에 대한 대응과 이를 통한 지속 가능한 미래의 달성이라고 할 수 있다. 대한민국은 2020년에 지속 가능한 미래를 위한 정부 간 협의체에 동참하여 2050 탄소 중립을 선언한 이후로 2050 탄소중립 시나리오를 수립하고 2030 국가 온실 가스 감축 목표(nationally determined contribution, NDC) 정부안을 발표한 바 있다. 이러한 목표를 달성하기 위하여 현재 다양한 산업 분야에서는 첨단 기술을 활용한 탄소 중립을 기조로 연구와 개발을 수행하고 있으며 특히, 다량의 온실가스를 배출하는 분야 중 하나인 수송 분야에서는 전기 자동차와 같은 무공해 차량으로의 전환을 독려하고 있다[1].

현재 상용화된 전기 자동차의 대부분은 리튬 이온 전지(lithium-ion battery, LIB)를 사용한다. LIB는 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 전기 자동차 이외에도 많은 분야에서 사용되고 있으며, LIB 시장은 2030년에는 4,000억 달러 이상의 가치를 가질 것으로 예측되고 있다[2]. LIB는 양극, 음극, 분리막과 액체 전해질로 구성되어 있으며 양극과 음극에 있는 리튬 이온이 전해질을 통해 이동함으로써 충전과 방전이 이뤄진다. 전해질을 구성하는 염, 용매 및 첨가제는 배터리 성능에 직접적인 영향을 미치며 이 중 전해질 용매는 전극 반응에 참여하는 이온이 생성될 수 있도록 염의 해리를 유도하고 양극과 음극 간에 이온이 이동하는 매질로 기능한다[3].

LIB 전해질 용매는 보편적으로 cyclic carbonate와 linear carbonate 등의 유기 용매를 혼합하여 만들어진다[4]. Cyclic carbonate에는 propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC) 등이 대표적으로 사용되고 있으며 linear carbonate는 ethyl methyl carbonate (EMC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC) 등이 활용된다. 단일한 carbonate 계열의 용매보다 이를 조합하여 사용하는 이유는 각 용매의 뚜렷한 장단점 때문이다. 예컨대, EC와 PC 등 cyclic carbonate는 높은 유전율을 가져 염을 잘 용해할 수 있으나 높은 점도로 인해 음극재 표면에 SEI 층(solid electrolyte interphase)이 지나치게 두껍게 형성될 수 있으며 이온의 이동이 느리다. 반면 linear carbonate 계열의 용매는 점도가 낮으나 매우 낮은 유전율을 가지고 있어 염의 용해도가 매우 낮다. 따라서 LIB의 성능을 극대화하기 위해서는 전해질 용매의 조성별로 달라지는

물리적 특성을 빠르게 파악하고 이를 활용하여 유전율이 높은 동시에 낮은 점도를 가지는 용매 혼합물을 탐색하는 것이 중요하다. 특히, 조성에 따른 유전율의 변화는 전지의 성능을 예측하는 척도가 될 수 있다.

정적 유전율(static dielectric constant 혹은 permittivity)은 해당 물질을 구성하는 분자들의 쌍극자가 외부 전기장에 의해 얼마나 잘 배향하여 에너지를 저장할 수 있는지를 나타내는 척도다. 즉, 정적 유전율이 높은 용매는 염을 잘 용매화 함으로써 양이온과 음이온을 분리할 수 있다. 한편, 외부 전기장이 교류일 때 물질의 유전율은 교류 전기의 주파수에 따라 변화하는데, 이처럼 전기장의 주파수에 따라 변하는 유전율을 복소 유전율(complex permittivity, ϵ)이라고 부르며 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\epsilon(f) = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

Equation (1)에 주어진 바와 같이 복소 유전율은 전기 에너지를 저장하는 능력을 나타내는 실수 부분(ϵ')과 손실을 나타내는 허수 부분(ϵ'')으로 구성된다. 낮은 주파수에서는 전기장의 방향이 주기적으로 변하더라도 분자 내 쌍극자가 이에 대응하여 회전함으로써 에너지를 저장할 수 있으나, 주파수가 높을 때에는 전기장 방향의 변화 속도에 대응할 수 없어 유전 손실(dielectric loss)이 발생하게 된다. 따라서 유전 손실 거동을 활용하면 점도와 직접적인 연관성을 가지고 있는 용매 혼합물 내 분자들의 회전 운동에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이처럼 복소 유전율은 열역학과 속도론적 정보를 모두 포함하고 있어 에너지 저장 장치의 특성화에 더하여 담수화 공정, 폐수 재활용 공정[5,6], 고분자 합성 공정, 페리튬 분리 등 청정 생산 기술과 관련된 전반적인 분야에서 공정 모니터링과 물성 평가 등에 활용되고 있다[7,8].

복소 유전율을 측정하는 방법으로는 $10^{-6} \sim 10^6$ Hz 대역의 유전율을 측정할 수 있는 전기화학적 복소 저항 측정법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 10^6 Hz부터 10^9 Hz 대역의 유전율을 측정하는 광대역 유전율 측정법(broadband dielectric spectroscopy, BDS), 그리고 10^{10} Hz부터 10^{13} Hz 대역을 측정하는 공동 공진기 측정법(cavity resonator) 등이 있다[9]. 일반적으로 EIS 측정법은 전기 전도도 측정에 용이하나 저주파 영역에서 관찰되는 전기 이중층의 형성으로 유전율이 발산하기 때문에 유전율 측정의 신뢰

도가 낮다[10]. 공동 공진기 측정법의 경우 고주파 영역의 특성 상 분자의 병진 및 회전 운동보다는 분자 내 진동 운동 등을 여기(excitation)하기 때문에 용매의 회합과 수소 결합의 형성 등 개별 분자를 넘어 클러스터 수준의 정보를 얻기 힘들다. 따라서 복소 유전율 측정에는 주로 BDS 방법이 활용되고 있으며, BDS 방법은 장치의 구성 및 측정 방법에 따라 전송/반사 선로 방법(transmission/reflection line, TRL), 개방 단말 동축선(open-ended coaxial probe, OECP) 방법, 사극 측정법(tetrapolar method) 등으로 구분된다. 특히 OECP 측정법은 저온, 고온 및 고압 등의 환경에서 적용이 용이하고 측정 셀의 구성과 소형화가 쉬우며 유체 시료에 대한 적용이 용이하여 전해질의 특성을 살피기에 매우 적합하다[11,12].

이러한 OECP 측정법의 장점에 주목하여 본 연구에서는 OECP 측정 시스템을 구축하고 활용하기 위한 기초 연구와 검증 수행하였다. 이를 위하여 우선 OECP 시스템 구축 및 해석을 위한 이론과 하드웨어, 그리고 구동 소프트웨어에 대하여 상세히 서술하였다. 구축된 측정 시스템의 검증과 물성 라이브러리의 구축을 위하여 propylene carbonate, dimethyl carbonate, 그리고 이들의 혼합물의 0.1 ~ 8 GHz 영역의 복소 유전율을 288.15, 298.15, 그리고 308.15 K의 온도에서 측정하였다. 마지막으로, 이러한 측정 결과를 분석함으로써 향후 LIB 전해질의 최적 조건을 탐색하기 위한 방법론들에 대하여 논하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 준비

Propylene carbonate (99.5%, Samchun Chemicals)와 dimethyl carbonate (99.5%, Samchun Chemicals)를 이용하

여 시료를 제작하였다. 시료의 복소 유전율 측정에 필요한 기준 물질로는 증류수 (99.9%, Samchun Chemicals), n-hexane (96%, Samchun Chemicals), acetonitrile (99.9%, Samchun Chemicals), acetone (99.7%, Samchun Chemicals)을 사용하였다. 모든 혼합물은 전자저울(BCA-224, Sartorius)을 이용하여 질량비에 따라 준비하였다. 준비된 시료를 밀봉한 후 항온조(WB-11, Daihan Scientific) 및 순환식 항온조(RW-1025G, Lab Companion)에 30분 이상 보관하여 설정된 온도(288.15, 298.15 그리고 308.15 K)로 유지되도록 하였다.

2.2 개방 단말 동축선(OECP) 측정법

Figure 1에 제시한 바와 같이 OECP 측정법에서는 우선 동축선 단말을 시료(material under test, MUT)에 담귀 교류 전기 신호를 가한 후 이로부터 반사되는 전기 신호를 받아 복소 반사 계수(complex reflection coefficient, Γ)를 측정한다. 이 때 반사 계수는 다음과 같이 정의된다.

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} = \frac{1 - y}{1 + y} \quad (2)$$

Equation (2)에서 Z_L 과 Z_0 는 부하(load)와 기준(reference)의 복소 저항을 의미하며 y 는 admittance를 의미한다. 본 연구에서는 교류 전기 신호 발생 및 수신 장치로 본 연구에서는 Anritsu의 단일 포트 벡터 네트워크 분석기(MS46131)를 활용하였다. 개방 단말 동축선은 Sequid GmbH사에서 개발한 동축선 센서(SDM-10G, Sequid GmbH)와 50 Ω 케이블로 구성하였으며 장치를 최대한 간소하게 제작함으로써 향후 글러브 박스와 같은 진공 혹은 아르곤 대기 하에서의 유전율 측정에 활용이 용이하도록 유전율 측정 장치를 구성하였다. 해당 벡터 네트워크

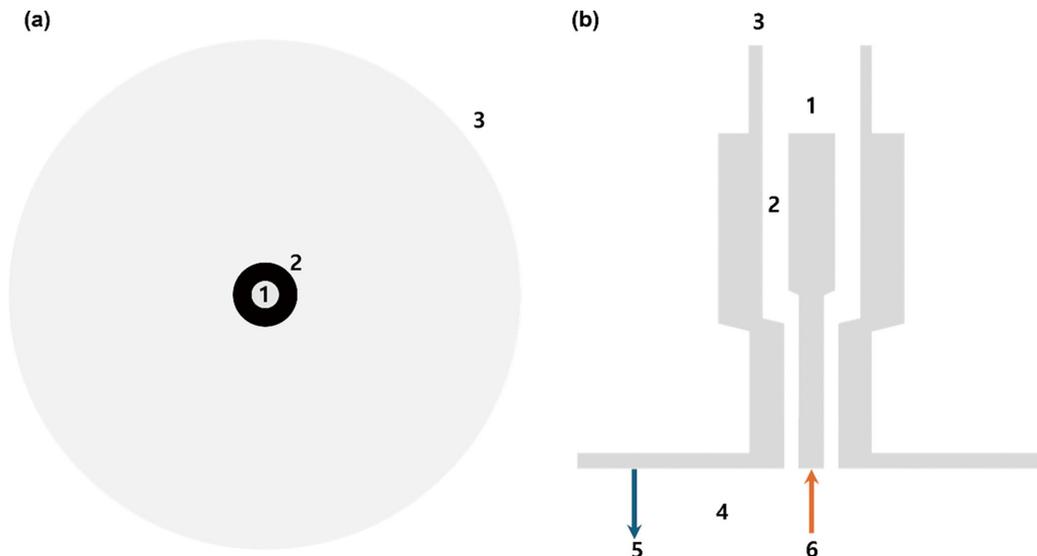


Figure 1. A schematic diagram of the open-ended coaxial probe used in this work. (a) Front view and (b) side view. Each part is named as follows. 1, inner conductor; 2, dielectric-filling material (Teflon); 3, outer conductor; 4, material under test (MUT); 5, incident wave; 6, reflected wave.

분석기는 1 MHz ~ 8 GHz 범위의 주파수에서 복소 유전율을 측정할 수 있으며 SDM-10G의 제조사 추천 측정 범위는 0.1 ~ 10 GHz다.

측정된 반사 계수는 DeSchamps 정리에 따라 복소 유전율로 변환될 수 있는데 이를 위한 모델로는 가장 단순한 Stuchly 모델[13]부터 영국 National Physics Laboratory 등에서 개발한 변분법을 활용하는 수치 해석적 계산 방법[14], 유한 차분법, 최근의 기계 학습을 활용하는 인공 신경망 방법 등 다양한 방법이 존재한다. Stuchly 방법의 경우 필요한 기준 시료의 수가 적고 단순하다는 장점이 존재하지만 고주파 영역의 복소 유전율 계산 시 오차가 크다는 단점이 있으며 변분법의 경우 정확하나 계산 시간이 매우 오래 걸린다는 단점이 존재한다[15]. 유한 차분법과 인공 신경망 방법의 경우 OECP 시스템의 구성에 민감하며 특수한 소프트웨어 및 지식이 필요하다는 단점이 있다. 본 연구에서는 자체적으로 개발한 복소 유전율 변환 및 해석 소프트웨어 라이브러리인 PyOECP[16]에 Marsland-Evans model[17]을 구축하였으며 이를 활용하여 전해질의 복소 유전율을 측정하였다.

Marsland와 Evans에 따르면 임의의 시료 MUT의 반사 계수 Γ 와 유전율 ϵ 은 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\frac{(\Gamma_{MUT} - \Gamma_1)(\Gamma_3 - \Gamma_2)}{(\Gamma_{MUT} - \Gamma_2)(\Gamma_1 - \Gamma_3)} = \frac{(y'_M - y'_1)(y'_3 - y'_2)}{(y'_M - y'_2)(y'_1 - y'_3)} \quad (3)$$

Equation (3)에서 y'_i 는 시료 i 의 normalized Admittance로 Equation (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$y'_i = \frac{1}{2\pi f i C_0 Z_0} y_i - \frac{C_f}{C_0} = \epsilon_i + G_n \epsilon_i^{5/2} \quad (4)$$

Equation (4)에서 f 는 주파수, i 는 허수 단위($i^2 = -1$), C_0 와 C_f 는 동축선 및 동축선에 존재하는 유전체 변두리 장(場)으로부터 발생하는 전기용량(capacitance)을 의미한다. Equation (3)와 (4)에서 시료 1을 도체로 설정하면 주파수와 관계없이 $\Gamma_1 = 0$ ($\epsilon = \infty$)를 만족하므로 Equation (3)은 Equation (5)와 (6)로 단순화될 수 있다.

$$G_n \epsilon_{MUT}^{5/2} + \epsilon_{MUT} + \left[\frac{\Delta_{M2} \Delta_{13}}{\Delta_{M1} \Delta_{32}} y'_3 + \frac{\Delta_{M3} \Delta_{21}}{\Delta_{M1} \Delta_{32}} y'_2 \right] = 0 \quad (5)$$

$$G_n = \frac{-\Delta_{41} \Delta_{32} \epsilon_4 + \Delta_{42} \Delta_{13} \epsilon_3 + \Delta_{43} \Delta_{21} \epsilon_2}{\Delta_{41} \Delta_{32} \epsilon_4^{5/2} + \Delta_{42} \Delta_{13} \epsilon_3^{5/2} + \Delta_{43} \Delta_{21} \epsilon_2^{5/2}} \quad (6)$$

Equation (6)에서 radiation term의 Δ_{ij} 는 시료 i 와 j 의 admittance 차이를 나타낸다. ($\Delta_{ij} = \Gamma_i - \Gamma_j$)

Equation (5)와 (6)에서 볼 수 있듯 반사 계수로부터 시료의 복소 유전율 ϵ_{MUT} 를 계산하기 위해서는 이미 유전율과 반사 계수 간의 관계를 알고 있는 네 가지 기준 시료가 필요하다[18]. 본 연구에서는 propylene carbonate와 dimethyl carbonate 혼합

물의 특성을 고려하여 Open(공기), Short(알루미늄 호일), 증류수[19], n-hexane[20], acetonitrile[21], acetone[22]을 기준 시료로 활용하였다. 상온 상압의 공기는 사실상 모든 전기 신호를 반사하므로 입력 주파수에 관계없이 $\Gamma = 1$ ($\epsilon = 1.0$)로 설정하였으며 알루미늄 호일은 모든 전기 신호를 흡수하므로 $\Gamma = 0$ ($\epsilon = \infty$)로 설정하였다. 나머지 유체들의 복소 유전율은 기존 문헌으로부터 얻을 수 있었으며 각 시료들의 복소 유전 특성 및 신뢰도는 PyOECP의 Reference Library에 상세히 서술하였다. Equation (5)에서 볼 수 있듯 측정하고자 하는 시료 (MUT)의 유전 특성은 반사 계수로부터 즉각적으로(즉, 해석적으로) 얻을 수 없기 때문에 Newton-Raphson 방법을 활용하여 Equation (4)를 수치해석적으로 풀으로써 ϵ_{MUT} 를 측정할 수 있었다.

2.3 마르코프 연쇄 기반 복소 유전율 해석 알고리즘

복소 유전율 스펙트럼을 측정된 후 이로부터 유전 이완 특성인 정적 유전율($\epsilon_s = \lim_{f \rightarrow 0} \epsilon$), 유전 이완 시간(τ_R), 광학 유전율($\epsilon_\infty = \lim_{f \rightarrow \infty} \epsilon$) 등을 얻기 위하여 유전율 이완 모형 식을 적용하였다. 일반적인 유전율 이완 모형 식은 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon(f) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta \epsilon_i}{(1 + (2\pi i f \tau_i)^2)^{\alpha_i} \beta_i} \quad (7)$$

Equation (7)에서 ϵ_∞ 은 분자 내 진동 운동에 의해 주로 결정되기 때문에 일반적으로 굴절률(n)과 $\epsilon_\infty \sim n^2$ 의 상관관계를 가진다. $\Delta \epsilon_i$ 는 유전 이완 세기, f 는 주파수, τ_i 는 유전 이완 시간을 나타낸다. α_i 와 β_i 는 각각 유전 이완 스펙트럼의 너비 및 (비)대칭성과 관련된 지수 파라미터다. 고전적인 Debye relaxation model의 경우 $\alpha_i = 0$ 그리고 $\beta_i = 1$ 으로 주어지며 Cole-Cole relaxation[23]은 $0 < \alpha_i < 1$, $\beta_i = 1$, Cole-Davidson relaxation[24]은 $\alpha_i = 0$, $0 < \beta_i < 1$ 을 만족하며 가장 일반적인 Havriliak-Negami relaxation[25]은 $0 < \alpha_i < 1$ 과 $0 < \beta_i < 1$ 을 모두 만족한다. Equation (7)에서 필요한 유전 이완 항의 종류 N 은 계를 구성하는 쌍극자의 종류 및 이들의 회전 운동이 가질 수 있는 다양한 형태, 이온쌍의 형성 유무(solvation structure) 등에 의해 결정된다. 쉽게 유추할 수 있듯 Equation (7)은 적게는 3개, 많게는 $4N + 1$ 개의 파라미터를 가질 수 있기 때문에 이를 실험으로부터 얻은 유전율 스펙트럼에 적용하는 것은 꽤 도전적인 과제이다.

본 연구에서는 마르코프 연쇄 몬테 카를로(Markov chain Monte Carlo, MCMC) 알고리즘을 기반으로 실험 결과를 재현할 수 있는 최적 파라미터 집합을 찾고 이를 이용하여 복소 유전율 스펙트럼을 분석하였다[16]. 이 방법에서는 먼저 임의의 초기 파라미터를 설정하고 $\epsilon_{old}(f)$ 를 계산하고 이렇게 계산된 복소 유전율과 실험 결과 간의 잔차 제곱의 합 차이 χ^2_{old} 를 Equation (8)을 활용하여 계산한다.

$$\chi^2 \equiv \sum_i \left(\frac{\epsilon'_{i,model} - \epsilon'_{i,exp}}{d'_i} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_{i,model} - \epsilon''_{i,exp}}{d''_i} \right)^2 \quad (8)$$

Equation (8)에서 $\epsilon_{i,exp}$ 와 $\epsilon_{i,model}$ 은 i 번째 주파수에서의 실험값과 모델로부터 얻은 계산값을 의미하며 d'_i 와 d''_i 는 반복 실험을 통해 얻게 되는 해당 주파수에서의 실험 표준 편차(실수부와 허수부)를 의미한다.

다음으로, 초기 파라미터 중 무작위로 하나를 선정하여 변화시키고 Equation (7)을 활용하여 새로운 복소 유전율 $\epsilon_{new}(f)$ 와 χ^2_{new} 를 계산한다. 만약 χ^2_{new} 이 χ^2_{old} 보다 작으면 모델과 실험 결과 간의 차이가 줄어들었음을 의미하므로 파라미터 집합을 바꾼다. 이를 수락 단계라고 한다. 반대의 경우 0과 1 사이 수의 난수를 무작위로 생성하고, 난수가 0과 $L = \exp[-(\chi^2_{new} - \chi^2_{old})/2]$ 사이에 있으면 χ^2 이 증가하였더라도 새로운 파라미터 집합을 수락한다. 이 조건을 만족하지 못하는 경우에는 파라미터 집합을 유지한다. 이와 같은 두번째 과정이 존재하는 이유는 파라미터 집합이 국부 최적점에서 머무는 것을 방지하기 위함이다. 이러한 과정을 반복하여 가장 작은 χ^2 을 가지는 파라미터 집합을 최적 파라미터로 간주한다.

일반적으로 MCMC 알고리즘에서는 최적 파라미터를 무작위로 탐색하는 단계(탐색 단계)에서 발생하는 정보는 무시하고 최적 파라미터에 가까운 조건에서 지속적으로 파라미터를 변화시키며 비슷한 χ^2 값을 출력하는 생성 단계의 정보를 활용하여 최적 파라미터의 불확도를 계산한다. 본 연구에서는 MCMC 알고리즘 구동 시 100,000번 파라미터를 변화시키는 탐색 단계를 거쳐 추가적으로 100,000번의 생성 단계를 거쳐 각 유전율 정보(ϵ_s , $\Delta\epsilon_s$, β , α , τ , 등) 불확도(uncertainty)를 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 순수한 유체(propylene carbonate와 dimethyl carbonate)의 유전 이완 거동

혼합물의 거동을 측정하기에 앞서 본 연구에서 구축한 개방 단말 동축선(open-ended coaxial probe, OECP) 측정 시스템의 신뢰도를 확인하기 위하여 순수한 propylene carbonate와 dimethyl carbonate의 복소 유전율을 측정하고 이를 기존에 보고된 연구 결과와 비교하였다.

본 연구에서는 Equation (7)로 표현될 수 있는 다양한 모형들을 활용하여 실험 자료를 적합하였으며 그 결과 Figure 2(a) 및 Table 1에 제시된 바와 같이 propylene carbonate의 유전율 스펙트럼은 Debye relaxation model (D1)보다는[26,27] 이완 거동의 비대칭성을 반영하는 Cole-Davidson model (CD)에 의해 잘 표현됨을 확인할 수 있었다. 이는 Barthel et al.에 의해 보고된 결과와 일치한다[28]. Cole-Davidson 모델에서 관찰되는 비대칭적인 유전 이완 거동($\beta_i < 1$)은 유리 전이 상을 형성

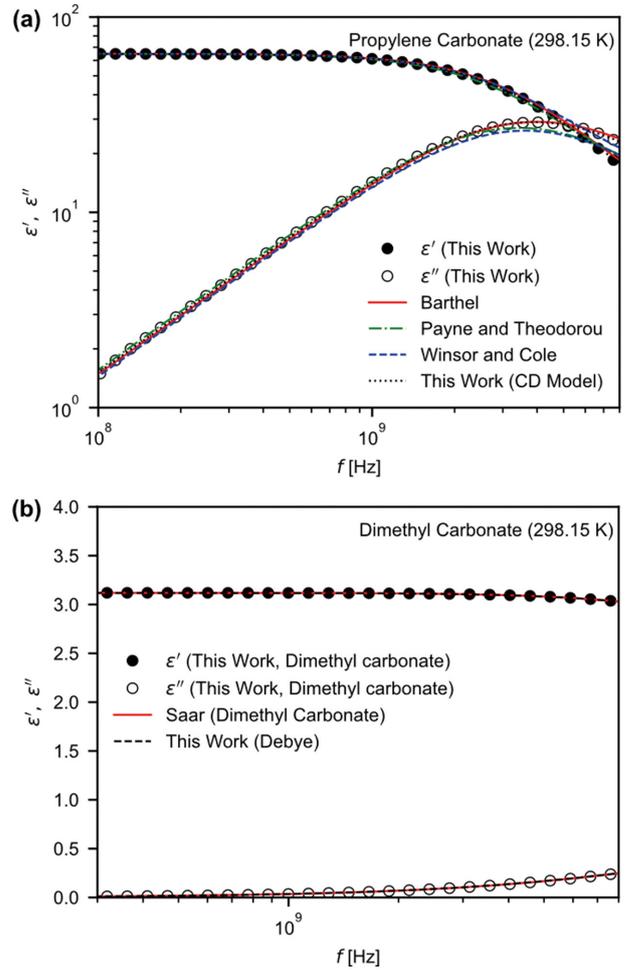


Figure 2. Dielectric relaxation spectra ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) of (a) propylene carbonate and (b) dimethyl carbonate at 298.15 K.

할 수 있는 propylene carbonate, ethylene glycol 등에서 관찰된다고 알려져 있다[29]. 한편, 298.15 K에서의 정적 유전율 ϵ_s 는 64.82로 이 역시 다른 문헌의 결과($\epsilon_s = 64.97$)와도 일치함을 확인하였다.

Dimethyl carbonate의 정적 유전율은 $\epsilon_s = 3.11$ 로 Saar et al.의 결과와 일치함을 확인할 수 있었으며[30] $\tau_R = 6.36$ ps로 문헌값인 $\tau_R = 7.23$ ps와 유사하게 나옴을 확인하였다. 그러나 Figure 2(b)에서 확인할 수 있듯 dimethyl carbonate 유전 이완 스펙트럼의 허수 부분이 최고점을 가지는 특성 주파수 ($f \sim 22$ GHz)는 본 연구에서 쓰인 벡터 네트워크 분석기의 상한인 8 GHz보다 높다. 이로 인하여 마르코프 연쇄 몬테카를로 알고리즘으로 얻어지는 유전 이완 시간의 상대적 측정 불확도는 propylene carbonate의 상대적 측정 불확도인 0.06%보다 큰 것으로 파악된다. 이러한 한계는 본 연구에서 활용된 벡터 네트워크 분석기의 주파수 영역을 추후 확장함으로써 극복할 수 있을 것으로 판단된다.

이와 같은 벡터 네트워크 분석기의 주파수 한계로 본 연구에서는 온도 의존성을 활용한 유전 이완 활성화 에너지 계산은 propylene carbonate에 대해서만 수행하였다. Table 1 및 Figure

Table 1. Dielectric relaxation parameters of propylene carbonate and dimethyl carbonate. The numbers in parentheses denote the regression uncertainties

Substance	T [K]	Model	ϵ_s	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	τ_R [ps]	β	Reference
Propylene carbonate	298.15	CD	64.88	4.14	60.74	43.0	0.90	Barthel et al.[28]
Propylene carbonate	298.15	D1	64.9	10.8	54.1	46.0	n/a	Payne and Theodorou[27]
Propylene carbonate	298.15	D1	64.9	12.5	52.4	44.0	n/a	Winsor and Cole[26]
Dimethyl carbonate	298.15	D1	3.12	2.35	0.77	7.23	n/a	Saar et al.[30]
Propylene carbonate	288.15	CD	66.70 (0.01)	5.75 (0.03)	60.95 (0.03)	48.56 (0.03)	0.98 (0.00)	This Work
Propylene carbonate	298.15	CD	64.82 (0.21)	5.38 (0.64)	59.44 (0.64)	42.99 (0.74)	0.94 (0.02)	This Work
Propylene carbonate	308.15	CD	61.36 (0.26)	4.63 (0.52)	56.73 (0.52)	35.58 (0.00)	0.97 (0.00)	This Work
Dimethyl carbonate	288.15	D1	3.42 (0.12)	2.60 (0.27)	0.82 (0.26)	7.97 (1.15)	n/a	This Work
Dimethyl carbonate	298.15	D1	3.11 (0.08)	2.42 (0.23)	0.69 (0.23)	6.36 (2.04)	n/a	This Work
Dimethyl carbonate	308.15	D1	2.62 (0.15)	2.02 (0.42)	0.60 (0.42)	4.15 (0.81)	n/a	This Work

3에 제시된 바와 같이 온도가 288 K에서 308 K으로 증가함에 따라 propylene carbonate의 유전율 ϵ_s 는 66.7에서 61.36으로, τ_R 은 48.56에서 35.58 ps로 감소하는 경향을 보였다. 유전 이완

시간 τ_R 이 Arrhenius 의존성을 보인다고 가정할 때 propylene carbonate 분자의 회전 운동이 가지는 활성화 에너지는 다음 식을 회귀함으로써 계산할 수 있다.

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \tag{9}$$

Equation (9)을 활용하여 얻은 활성화 에너지는 $\Delta H^\ddagger = 11.44$ kJ mol⁻¹로 얻어졌다. 이는 Payne과 Theodorou[27]가 273.15 ~ 343.15 K의 유전율 스펙트럼에 Debye relaxation model (D1)을 적용하여 얻은 값($\Delta H^\ddagger = 8.79$ kJ mol⁻¹)보다 소폭 높다고 할 수 있으며 유전율 스펙트럼을 표현하는 모형의 차이에서 기인하는 것으로 판단된다. 한편 You et al.[31]의 경우 분자 동역학 시뮬레이션을 활용하여 순수한 propylene carbonate의 회전 운동 활성화 에너지를 $\Delta H^\ddagger = 14.64$ kJ mol⁻¹로 보고하였으며 Barthel과 Schmeer는 점도 측정 자료를 활용하여 다양한 염이 녹아 있는 propylene carbonate 계에서 용매 운동의 활성화 에너지를 12.22 ~ 18.45 kJ mol⁻¹로 추정하였다[32]. 이를 고려할 때 본 연구에서 얻은 활성화 에너지 값은 어느 정도 타당한 값을 가진다고 판단된다. 종합적으로 이 결과들은 본 연구에서 활용된 온도 조절기를 포함하는 개방 단말 동축선 시스템 측정 결과의 신뢰성을 잘 보여준다고 할 수 있다.

3.2 Propylene carbonate/dimethyl carbonate 2성분계의 복소 유전율 스펙트럼 해석 및 상관 관계식 구축

본 절에서는 3.1절에서 제시한 바와 같은 OECPC 측정 시스템을 활용하여 LIB에 주로 활용되는 전해질 혼합물의 유전 이완 거동을 살펴보고, 이들의 온도 및 조성 의존성을 확인함으로써 용액의 미시 구조, 특히 propylene carbonate 분자 간의 상호 작용이 온도 및 조성에 따라 어떻게 변화하는지 확인하고자 한다. 마지막으로 propylene carbonate/dimethyl carbonate 혼합 전해질의 물성 추정에 활용할 수 있는 상관 관계식을 구축한다.

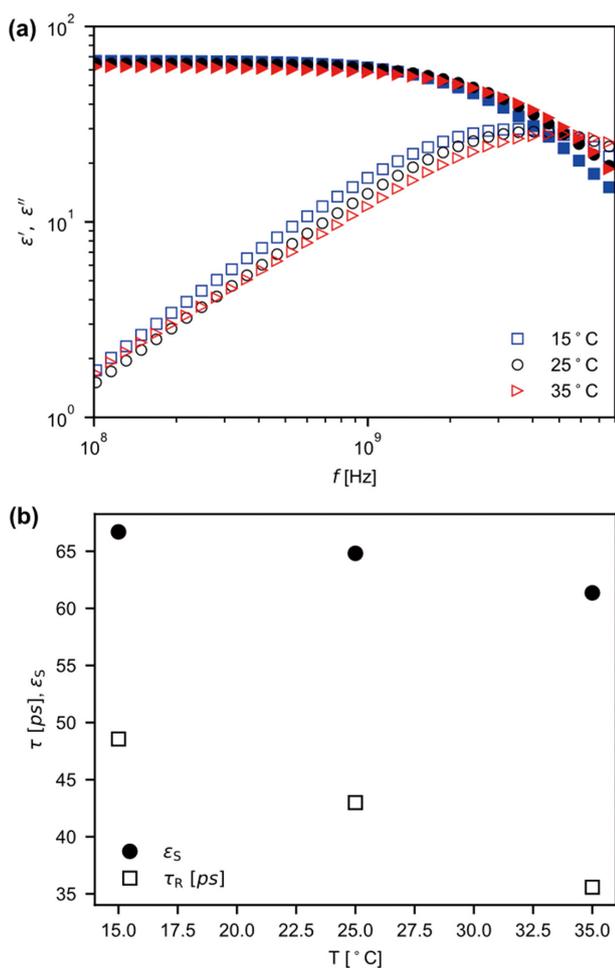


Figure 3. (a) Dielectric relaxation spectra ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) and (b) static dielectric constant (ϵ_s) and relaxation time (τ_R) of propylene carbonate solutions at 288.15, 298.15, and 308.15 K.

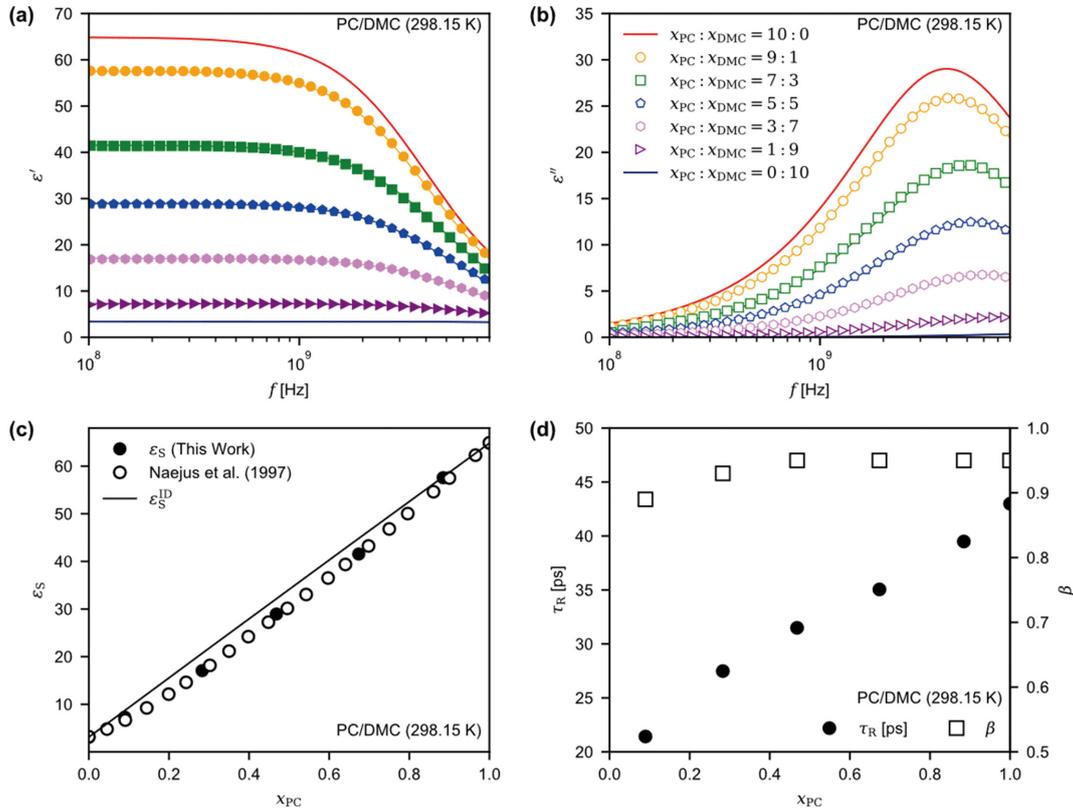


Figure 4. (a) Real and (b) imaginary parts of the complex permittivity ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$), (c) excess dielectric constant (ϵ_S), and (d) the relaxation time (τ_R) and the Cole-Davidson exponent (β) of propylene carbonate (PC)/dimethyl carbonate (DMC) mixtures at 298.15 K and 1 bar. The lines in (a) and (b) denote the regression result.

Table 2. Dielectric relaxation parameters of propylene carbonate (PC)/dimethyl carbonate (DMC) mixtures. The numbers in parentheses denote the regression uncertainties. All results were obtained by using the single Cole-Davidson (CD1) model

T [K]	x_{PC}	x_{DMC}	ϵ_S	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	τ_R	β
288.15	0.88	0.12	58.76 (0.03)	4.94 (0.23)	53.82 (0.23)	45.23 (0.39)	0.97 (0.01)
288.15	0.67	0.33	43.12 (0.06)	4.29 (0.01)	39.19 (0.01)	41.73 (0.11)	0.93 (0.00)
288.15	0.47	0.53	29.83 (0.06)	3.88 (0.11)	25.95 (0.13)	39.22 (0.00)	0.88 (0.01)
288.15	0.28	0.72	17.74 (0.07)	3.63 (0.10)	14.11 (0.13)	35.91 (0.13)	0.84 (0.02)
288.15	0.09	0.91	7.90 (0.07)	2.99 (0.08)	4.91 (0.11)	30.56 (0.31)	0.75 (0.06)
298.15	0.88	0.12	57.57 (0.07)	4.52 (0.24)	53.05 (0.24)	39.49 (0.44)	0.95 (0.01)
298.15	0.67	0.33	41.55 (0.06)	3.80 (0.10)	37.75 (0.13)	34.43 (0.37)	0.95 (0.01)
298.15	0.47	0.53	28.95 (0.07)	3.43 (0.22)	25.51 (0.22)	31.17 (0.42)	0.95 (0.01)
298.15	0.28	0.72	17.07 (0.05)	3.10 (0.10)	13.97 (0.10)	27.48 (0.53)	0.93 (0.01)
298.15	0.09	0.91	7.29 (0.06)	2.58 (0.08)	4.71 (0.10)	21.42 (1.29)	0.89 (0.04)
308.15	0.88	0.12	54.33 (0.04)	4.36 (0.18)	49.97 (0.19)	34.46 (0.30)	0.96 (0.01)
308.15	0.67	0.33	39.37 (0.03)	3.63 (0.11)	35.74 (0.11)	32.00 (0.16)	0.95 (0.01)
308.15	0.47	0.53	26.65 (0.03)	3.09 (0.09)	23.56 (0.10)	29.66 (0.46)	0.89 (0.01)
308.15	0.28	0.72	15.85 (0.03)	2.89 (0.08)	12.97 (0.09)	27.24 (0.62)	0.83 (0.02)
308.15	0.09	0.91	7.04 (0.38)	2.17 (0.09)	4.87 (0.10)	20.21 (0.91)	0.76 (0.03)

Figure 4(a)와 (b)는 298.15 K에서 dimethyl carbonate와 propylene carbonate 혼합물의 조성에 따른 복소 유전율 스펙트럼을 제시하고 있다. 3.1절에서 제시한 바와 같이 propylene

carbonate와 dimethyl carbonate의 유전 이완 거동은 매우 상이 하나 주어진 측정 범위에서 모든 스펙트럼은 Cole-Davidson model을 활용하여 표현할 수 있었다(Table 2). 이는 3.1절에서

관찰한 바와 같이 dimethyl carbonate의 유전 이완 세기가 매우 작으며 이완 시간 또한 매우 짧기 때문인 것으로 추정된다. Cole-Davidson model을 활용하여 정적 유전율을 계산한 결과 Figure 4(c)에 제시된 바와 같이 propylene carbonate/dimethyl carbonate 혼합물의 유전율은 propylene carbonate의 몰분율 (x_{PC})가 증가함에 따라 단조롭게 증가함을 확인할 수 있었으며 본 연구에서 얻은 정적 유전율 자료가 고정된 주파수(2 MHz)에서 측정된 Naejus et al.의 연구 결과와 정량적으로 일치함을 확인할 수 있다[33].

이에 더하여 본 연구에서 얻은 유전율 스펙트럼을 활용하여 용액의 미시 구조를 해석하기 위해 실험을 통해 측정된 유전율과 이상 용액의 유전율을 비교하였다. 이상 용액의 유전율에 대해서는 임의의 혼합 규칙을 활용한 다양한 이론들이 수립된 바 있다. 그러나 이러한 혼합 규칙들은 어느 정도의 임의성을 가지고 있어 과잉 유전율의 정의에 있어 일관적인 사용이 힘들다고 할 수 있다. Iglesias et al.은 다양한 혼합 규칙들에 대한 탐구를 통해 열역학적으로 이상적인 용액의 유전율을 유도하였다[34]. 이 이론에 따르면 이상 용액의 유전율은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\epsilon^{id} = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \phi_i \quad (10)$$

Equation (10)에서 ϕ_i 는 부피 분율로 다음과 같이 주어진다.

$$\phi_i = \frac{v_i x_i}{\sum_{i=1}^{n_c} v_i x_i} \quad (11)$$

Equation (11)에서 v_i 는 화학종 i 의 몰 부피를 나타낸다.

Figure 4(c)에 제시된 바와 같이 이상 용액의 유전율을 계산한 결과 모든 조성에서 이상 용액 혼합물의 유전율 ϵ_s^{id} 보다 항상 작음을 확인할 수 있었다. 특히 x_{PC} 가 $0.3 < x_{PC} < 0.4$ 일 때 과잉 유전율 $\epsilon_s^{ex} = \epsilon_s - \epsilon_s^{id}$ 가 최솟값을 가지는데 이러한 특성 농도(몰분율)는 Figure 4(d)에 제시된 바와 같이 유전 이완 시간 및 Cole-Davidson 지수 항인 β 의 농도 의존성이 크게 바뀌는 지점과 일치한다. τ_R 이 주로 propylene carbonate의 carbonyl 기 사이의 강한 쌍극자 상호 작용에 의해 결정된다는 점을 고려할 때, 이는 $x_{PC} < 0.4$ 일 때에는 propylene carbonate의 농도가 낮아 propylene carbonate 응집체가 잘 형성되지 못한다는 것을 의미한다. 한편 $x_{PC} > 0.4$ 일 때에는 τ_R 이 propylene carbonate의 농도가 증가함에 따라 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있는데 이는 propylene carbonate 분자들 간의 쌍극자 상호 작용이 본격적으로 이뤄짐을 의미한다. 마찬가지로, Cole-Davidson 지수인 β 항은 고주파 영역에서 나타나는 추가적인 이완 거동과 연관이 있다고 알려져 있는데 이 항 역시 propylene carbonate의 농도가 낮을 때 급격하게 낮아짐을 확인할 수 있다. 흥미롭게도, propylene carbonate/dimethyl carbonate 혼합물의 과잉 부피(excess molar volume) 역시 본

연구에서 얻은 특성 몰분율인 $x_{PC} \sim 0.4$ 근처에서 음의 최솟값을 가진다($x_{PC} = 0.42$)[33].

과잉 부피와 과잉 유전율의 거동을 결정하는 요소는 (1) 작용기 간의 상호 작용 세기 차이에 의한 효과와 (2) 분자 자체의 크기로 인한 배제 부피(엔트로피) 효과가 있다[33]. 정규 용액 이론에 따르면 모든 분자 간의 상호 작용이 동일한 이상 용액에서 엔트로피가 최대를 보이는 특성 몰분율은 $x_{PC} = 0.5$ 로 계산할 수 있는데 propylene carbonate와 dimethyl carbonate의 몰 부피가 거의 비슷함을 고려할 때 ($v_{PC} = 85.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 과 $v_{DMC} = 84.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) 특성 농도가 이보다 더 낮은 몰분율에서 관찰되는 것은 propylene carbonate는 분자의 쌍극자 모멘트가 높아($\mu = 4.9 \text{ D}$) 서로 간의 응집이 쉽게 일어나는 반면 dimethyl carbonate는 분자의 선형성으로 인하여 낮은 쌍극자 모멘트를 가져($\mu = 0.91 \text{ D}$) dimethyl carbonate 혹은 propylene carbonate와의 상호 작용 세기가 약하기 때문인 것으로 풀이된다. 다음으로 혼합물의 온도에 따른 유전 이완 거동을 살펴보면 Figure

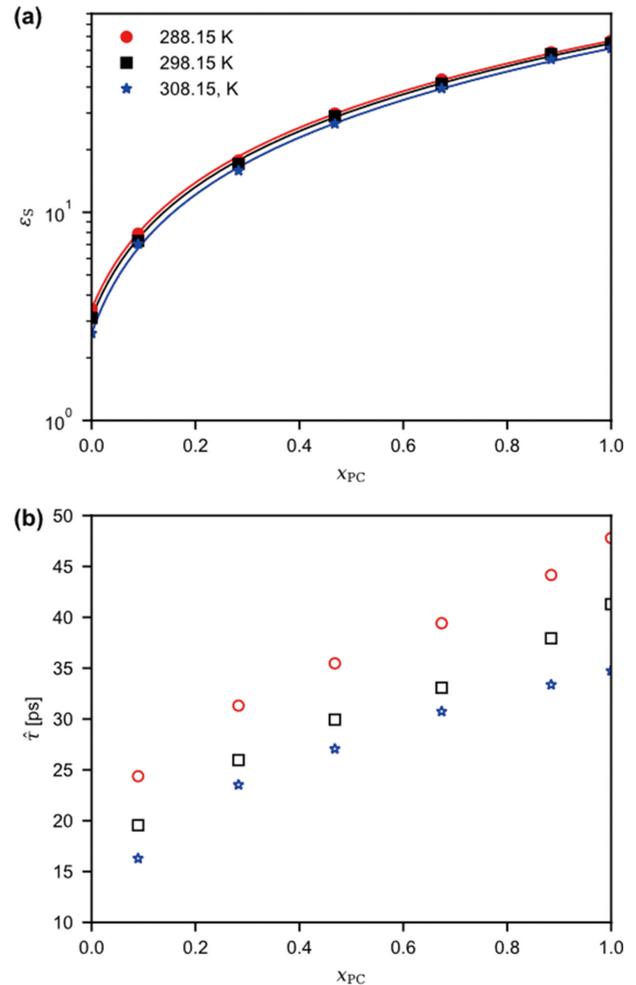


Figure 5. (a) Static dielectric constant (ϵ_s) and (b) principal relaxation time ($\hat{\tau}$) of propylene carbonate (PC)/dimethyl carbonate (DMC) as a function of temperature and composition. The lines in (a) denote the Wang-Anderko model fitted to the experimental data.

5와 같다. Figure 5(a) 및 (b)에 주어진 바와 같이 온도의 감소에 따라 정적 유전율과 주요 이완 시간(principal relaxation time, $\hat{\tau}$) 모두 단조 증가함을 확인할 수 있다. 이 때 주요 이완 시간은 Model과 관계없이 유전율 스펙트럼의 허수 부분이 가장 높은 지점에서의 주파수로부터 계산된다. Propylene carbonate의 농도가 높을 때 유전율과 이완 시간 모두 온도에 대해 강한 의존성을 보이는 것으로 확인되는데, 이는 3.1절에서 언급한 바와 같이 propylene carbonate가 저온에서 유리 상(glass state)을 형성할 수 있는 능력이 있기 때문으로 추정된다. 즉, propylene carbonate의 농도가 높을 때에는 국소적으로 느린 운동을 보이는 용매화 구조의 형성이 용이하기 때문에 온도가 낮을 때 유전 이완 시간이 빠르게 증가하는 반면, dimethyl carbonate의 농도가 높을 때에는 유리 전이 현상을 보일 수 있는 용매화 구조 형성이 어려워 온도에 따른 유전 이완 시간의 차이가 적을 것이다.

마지막으로, 본 연구에서 얻은 정적 유전율의 온도 및 조성 의존성을 전해질 조합 설계 등에 활용할 수 있는 형태로 만들기 위하여, 최근 ethylene carbonate와 ethyl methyl carbonate 혼합물의 정적 유전율 모델에 활용된 Wang-Anderko thermodynamic model[35]을 이용하여 상관 관계식을 구축하였다. Wang-Anderko 모형에서는 다음과 같은 분극 모형을 활용하여 정적 유전율 ϵ_s 를 계산한다.

$$p_m = \frac{(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_s + 1)}{9\epsilon_s} \quad (12)$$

Equation (12)에서 혼합물의 분극 정도인 p_m 은 다음과 같은 이차 혼합 규칙에 의하여 계산된다.

$$p_m = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j (vp)_{ij}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i v_i} \quad (13)$$

$$(vp)_{ij} = \frac{1}{2}(v_i p_i + v_j p_j)(1 + k_{ij}) \quad (14)$$

Equation (14)에서 v_i 와 p_i 순수한 성분 i 의 몰 부피와 분극 정도로 정의되며 상호 작용 파라미터 k_{ij} 는 모델 회귀를 통해 결정된다. 이 때 필요한 몰 부피 자료는 Moumouziyas와 Ritzoulis, 그리고 Comunas et al.의 연구로부터 얻었다[36,37]. Figure 5(a) 및 Table 3에 제시된 바와 같이 Equation (11) ~ (13)을 활

Table 3. Wang-Anderko correlation regression result

T [K]	ρ_{PC} ^a [g cm ⁻³]	ρ_{DMC} ^b [g cm ⁻³]	k_{ij}	MAPE [%]
288.15	0.88	0.12	-0.1972	1.10
298.15	0.67	0.33	-0.2025	1.50
308.15	0.47	0.53	-0.2095	1.61

^aMoumouziyas et al.

^bComunas et al.

용하여 회귀한 상관식은 모든 온도에서 $k_{ij} = -0.20$ 을 활용할 때 평균 절대 비율 오차(MAPE)는 1.4%로 얻어져 본 연구에서 측정된 정적 유전율을 잘 표현함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 개방 단말 동축선 시스템의 구축을 위해 활용된 하드웨어와 방법론에 대하여 상세히 서술하고 이를 바탕으로 복소 유전율을 높은 신뢰도로 측정할 수 있는 소프트웨어와 알고리즘의 작동 원리에 대하여 서술하였다. 또한, 이를 활용하여 유전체 이론 및 상관 관계식에 기반하여 propylene carbonate, dimethyl carbonate 및 이들의 혼합물의 복소 유전율 스펙트럼을 해석하고 이를 상관할 수 있는 상관 관계식을 제시하였다. 제안된 측정 시스템과 알고리즘을 활용하여 LIB 전해질 제작에 활용되는 유기 용매 및 그 혼합물의 유전율을 측정된 결과 정적 유전율은 기존 연구 결과와 최대 3% 내외에서 정량적으로 일치하는 결과를 얻었으며 용매화 구조가 전해질의 조성에 따라 어떻게 변하는지를 특정할 수 있는 유전 이완 특성들을 얻을 수 있었다. 추가적으로, Wang-Anderko 모델을 활용하여 본 연구 결과를 재현할 수 있으며 전해질 혼합물 제작에 활용할 수 있는 열역학 모형을 수립할 수 있었다. 이러한 연구를 통해 개발된 개방 단말 동축선 측정 시스템과 알고리즘, 그리고 열역학 모델들은 추후 리튬 염 등이 포함된 전해질의 유전율 측정과 최적 전해질 탐색의 기초 자료 및 수단으로 활용될 수 있으며 최종적으로 청정 에너지 저장 장치의 설계 등에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2023년도 한국연구재단 개인기초연구사업의 지원을 받아 수행되었습니다(RS-2023-00273178).

References

1. Yi, D. and Kang, S. H., "The Effects of Carbon Tax on the Transport Sector in Achieving the National Greenhouse Gas Reduction Goals by 2030," *Korean Energy Economic Review*, **21**, 1-32 (2022).
2. Mohammadi, F. and Saif, M., "A Comprehensive Overview of Electric Vehicle Batteries Market," *Adv. Electr. Electron. Eng.*, **3**, 100127 (2023).
3. Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., Gnanaraj, J. S., and Kim, H.-J., "Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-ion Batteries: A Review," *Electrochim. Acta.*, **50**, 247-254 (2004).
4. Kafle, J., Harris, J., Chang, J., Koshina, J., Boone, D., and Qu, D., "Development of Wide Temperature Electrolyte for Graphite/

- LiNiMnCoO₂ Li-ion Cells: High Throughput Screening,” *J. Power. Sources*, **392**, 60-68 (2018).
5. Kwon, S.-H. and Cho, D., “Stochastics and Artificial Intelligence-based Analytics of Wastewater Plant Operation,” *Clean Technol.*, **29**, 145-150 (2023).
 6. Kim, D.-W., Kim, H.-S., Kim, B., and Jin, Y.-H., “A Study on the Separation/recovery of Rare Earth Elements from Waste Permanent Magnet by a Fractional Crystallization Method and Sulfuric Acid Leaching,” *Clean Technol.*, **28**, 103-109 (2022).
 7. Zhao, Y., Liu, B., Zhang, L., and Guo, S., “Microwave-absorbing Properties of Cathode Material during Reduction Roasting for Spent Lithium-ion Battery Recycling,” *J. Hazard Mater.*, **384**, 121487 (2020).
 8. Kim, H.-S., Kim, B., and Kim, D.-W., “Pre-leaching of Lithium and Individual Separation/Recovery of Phosphorus and Iron from Waste Lithium Iron Phosphate Cathode Materials,” *Clean Technol.*, **30**, 28-36 (2024).
 9. Kremer, F., “Dielectric Spectroscopy-yesterday, Today and Tomorrow,” *J. Non. Cryst. Solids.*, **305**, 1-9 (2002).
 10. Ishai, P. B., Talary, M. S., Caduff, A., Levy, E., and Feldman, Y., “Electrode Polarization in Dielectric Measurements: A Review,” *Meas. Sci. Technol.*, **24**, 102001 (2013).
 11. Bobowski, J. S. and Johnson, T., “Permittivity Measurements of Biological Samples by an Open-ended Coaxial line,” *Prog. Electromagn. Res. B.*, **40**, 159-183 (2012).
 12. La Gioia, A., Porter, E., Merunka, I., Shahzad, A., Salahuddin, S., Jones, M., and O’Halloran, M., “Open-Ended Coaxial Probe Technique for Dielectric Measurement of Biological Tissues: Challenges and Common Practices,” *Diagnostics*, **8**, 40 (2018).
 13. Athey, T. W., Stuchly, M. A., and Stuchly, S. S., “Measurement of Radio Frequency Permittivity of Biological Tissues with an Open-Ended Coaxial Line: Part I,” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, **30**, 82-86 (1982).
 14. Alanen, E., Lahtinen, T., and Nuutinen, J., “Variational Formulation of Open-ended Coaxial Line in Contact with Layered Biological Medium,” *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **45**, 1241-1248 (1998).
 15. Sasaki, K., Nishikata, A., Watanabe, S., and Fujiwara, O., “Intercomparison of Methods for Measurement of Dielectric Properties of Biological Tissues with a Coaxial Sensor at Millimeter-wave Frequencies,” *Phys. Med. Biol.*, **63**, 205008 (2018).
 16. Yoon, T. J., Maerzke, K. A., Currier, R. P., and Findikoglu, A. T., “PyOECF: A Flexible Open-source Software Library for Estimating and Modeling the Complex Permittivity Based on the Open-ended Coaxial Probe (OECF) Technique,” *Comput. Phys. Commun.*, **282**, 108517 (2023).
 17. Marsland, T. P. and Evans, S., “Dielectric Measurements with an Open-ended Coaxial Probe,” *IEE Proceedings H Microwaves, Antennas and Propagation*, **134**, 341 (1987).
 18. Kaatze, U., “Reference Liquids for the Calibration of Dielectric Sensors and Measurement Instruments,” *Meas. Sci. Technol.*, **18**, 967-976 (2007).
 19. Kaatze, U., “Complex Permittivity of Water as a Function of Frequency and Temperature. *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 371-374 (1989).
 20. Yoon, T. J., Seo, S., Maerzke, K. A., Findikoglu, A. T., and Currier, R. P., “Identification of Structural Inhomogeneities in the Surfactant-free Microemulsion Composed of Water, n-Hexane and 2-Propanol Based on the Open-ended Coaxial Probe Technique. In, “Scheuermann, A., Woodhead, I., Bore, T., and Bialkowski, K. (eds.) 2023 14th International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances. p. 1570940411. International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances, Brisbane (2023).
 21. Stoppa, A., Nazet, A., Buchner, R., Thoman, A., and Walther, M., “Dielectric Response and Collective Dynamics of Acetonitrile,” *J. Mol. Liq.*, **212**, 963-968 (2015).
 22. Onimisi, M., Ikyumbur, J., Abdu, S., and Hemba, E., “Frequency and Temperature Effect on Dielectric Properties of Acetone and Dimethylformamide,” *Phys. Sci. Int. J.*, **11**, 1-8 (2016).
 23. Cole, K. S. and Cole, R. H., “Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics,” *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351 (1941).
 24. Davidson, D. W. and Cole, R. H., “Dielectric Relaxation in Glycerine,” *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417-1417 (1950).
 25. Havriliak, S. and Negami, S., “A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers,” *Polymer*, **8**, 161-210 (1967).
 26. Winsor, P. and Cole, R. H., “Dielectric Properties of Electrolyte Solutions. 1. Sodium Iodide in Seven Solvents at Various Temperatures,” *J. Phys. Chem.*, **86**, 2486-2490 (1982).
 27. Payne, R. and Theodorou, I. E., “Dielectric Properties and Relaxation in Ethylene Carbonate and Propylene Carbonate,” *J. Phys. Chem.*, **76**, 2892-2900 (1972).
 28. Barthel, J., Buchner, R., Höllzl, Ch. G., and Münsterer, M., “Dynamics of Benzonitrile, Propylene Carbonate and Butylene Carbonate: the Influence of Molecular Shape and Flexibility on the Dielectric Relaxation Behaviour of Dipolar Aprotic Liquids,” *Z. Phys. Chem.*, **214** (2000).
 29. Schneider, U., Lunkenheimer, P., Brand, R., and Loidl, A., “Broadband Dielectric Spectroscopy on Glass-forming Propylene Carbonate,” *Phys. Rev. E.*, **59**, 6924-6936 (1999).
 30. Saar, D., Brauner, J., Farber, H., and Petrucci, S., “Microwave Dielectric Relaxation of Some Lithium Salts in Dimethyl Carbonate,” *J. Phys. Chem.*, **82**, 545-552 (1978).
 31. You, X., Chaudhari, M. I., Rempe, S. B., and Pratt, L. R.,

- “Dielectric Relaxation of Ethylene Carbonate and Propylene Carbonate from Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem. B*, **120**, 1849-1853 (2016).
32. Barthel, J., Buchner, R., Hölzl, Ch. G., and Münsterer, M., “Dynamics of Benzonitrile, Propylene Carbonate and Butylene Carbonate: the Influence of Molecular Shape and Flexibility on the Dielectric Relaxation Behaviour of Dipolar Aprotic Liquids,” *Z. Phys. Chem.*, **214**, 1213-1231 (2000).
33. Naejus, R., Lemordant, D., Coudert, R., and Willmann, P., “Excess Thermodynamic Properties of Binary Mixtures Containing Linear or Cyclic Carbonates as Solvents at the Temperatures 298.15 K and 315.15 K,” *J. Chem. Thermodyn.*, **29**, 1503-1515 (1997).
34. Iglesias, T. P., “On the Definition of the Excess Permittivity of a Fluid Mixture,” *J. Chem. Thermodyn.*, **40**(6), 1038-1039 (2021).
35. Wang, P. and Anderko, A., “Computation of Dielectric Constants of Solvent Mixtures and Electrolyte Solutions,” *Fluid Phase Equilib.*, **186**, 103-122 (2001).
36. Moumouzias, G. and Ritzoulis, G., “Viscosities and Densities for Propylene Carbonate + Toluene at 15, 20, 25, 30, and 35 °C,” *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 482-483 (1992).
37. Comuñas, M. J. P., Baylaucq, A., Boned, C., and Fernández, J., “High-Pressure Measurements of the Viscosity and Density of Two Polyethers and Two Dialkyl Carbonates,” *Int. J. Thermophys.*, **22**, 749-768 (2001).