

機械学習を用いたペロブスカイト酸化物における プロトン濃度の予測精度の評価

Evaluation of prediction capability of proton concentration in perovskite oxides using machine learning

辻川 皓太^{*1, 2}、兵頭 潤次^{*1}、志賀 元紀^{*3, 4}、奥山 勇治^{*6}、山崎 仁丈^{*1, 5, 7}
Kota Tsujikawa^{*1, 2}, Junji Hyodo^{*1}, Motoki Shiga^{*3, 4}, Yuji Okuyama^{*6}, Yoshihiro Yamazaki^{*1, 5, 7}

^{*1}九州大学 稲盛フロンティア研究センター

INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

^{*2}九州大学 大学院工学府材料物性工学専攻(元 宮崎大学大学院工学研究科 機械・情報系コース)

Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University

(Former Department of Environmental Robotics, Faculty of Engineering, University of Miyazaki)

^{*3}岐阜大学 工学部電気電子・情報工学科

Faculty of Engineering, Gifu University

^{*4}理化学研究所 革新知能統合研究センター

Center for Advanced Intelligence Project, RIKEN

^{*5}九州大学 大学院工学府材料物性工学専攻

Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University

^{*6}宮崎大学 工学教育研究部

Faculty of Engineering, University of Miyazaki

^{*7}九州大学 エネルギー研究教育機構

Kyushu University Platform of Inter-/Transdisciplinary Energy Research, Kyushu University

概要：本研究では、プロトン伝導性を酸化物に付与する際に必要不可欠な水和反応に着目し、4つのアクセプター置換ジルコン酸ストロンチウムにおける水和実験結果と既報の水和データ、計40組成、437データを4種類の訓練・テストデータセットに分類、機械学習に適用することで、データセットの種類がペロブスカイト酸化物中のプロトン濃度の予測精度に及ぼす影響を内挿および外挿条件に分けて検証した。テストデータの予測精度を評価した際に、化合物の化学組成がより広い訓練データセットを用いることで、訓練データ数の少ない外挿に近い領域における予測精度が大幅に向上することがわかった。上記のように戦略的にデータセットを構築することで、限られたデータセットにおいても機械学習の予測能力を最大化することが可能になることが示された。

Abstract : The prediction capability of proton concentration in perovskite oxides using machine learning has been evaluated using four classified dataset of proton concentrations gathered from 40 perovskite compounds. Hydration data includes 4 acceptor-doped strontium zirconates determined in this study using thermogravimetry and 36 perovskites in the literature. Although not large difference in leave-one-group-out cross validation (LOGOCV) within the training data, the prediction capability of proton concentration in extrapolated situation was drastically improved using the dataset that was composed of a wider variation in perovskite oxides. This would be a great strategy to maximize the prediction capability of machine learning model within a confined dataset.

Key Words : Proton-conducting oxides, Machine Learning, Hydration, Prediction capability.

1. はじめに

プロトン伝導性酸化物¹⁾⁻³⁾は、プロトンが主たる伝導キャリアである酸化物であり、固体酸化物形燃料電池や水

蒸気電解セルなど、電気化学デバイスの電解質として応用が期待されている⁴⁾。このプロトン伝導性セラミックを電解質として用いた燃料電池(PCFC)は、現在、500℃付近で400 mW cm⁻²程度の出力が報告されているが⁴⁾、動

作温度を 300～400℃という中温度域まで引き下げることができれば、燃料電池を保持する高価な高温耐熱材料が不要となり、さらなる低コスト化が見込まれる。このため、固体酸化物形燃料電池の中温動作を目指した材料開発研究は、世界的に進められている^{5), 6)}。

プロトン伝導性を酸化物に付与するために不可欠な反応は水和反応と呼ばれ、酸化物イオン空孔が存在する酸化物を水蒸気に曝露することでヒドロキシ基 (-OH) が結晶中に導入される。このプロトン (H⁺) は、酸素 (O) サイトから約 1 Å 離れたプロトンサイト間を回転またはホッピング運動することで高速に移動する。このため、水和反応はプロトン伝導性酸化物の開発やその応用において重要である。

プロトン伝導性酸化物の水和挙動は、ペロブスカイト酸化物を中心として実験的に 106 組成⁷⁾⁻²⁷⁾、また計算ではアクセプター置換ジルコン酸バリウム²⁸⁾⁻³⁰⁾を中心に検討されてきたが、水和反応と化学組成の関係について十分理解されているとは言えない。熱重量分析にて決定された水和エンタルピーは、B サイトと A サイトのカチオン間の電気陰性度の差 (ΔX_{B-A}) は正の線形関係を持つことが報告されている³⁾。しかし、その傾向は大まかなものであり、 $\pm 40 \text{ kJmol}^{-1}$ 程度の誤差を含んでいる。現在、中温度域において高いプロトン伝導度が報告されている Sc 置換⁷⁾ および Y 置換ジルコン酸バリウム³¹⁾ の水和エンタルピーはそれぞれ -121 および -82 kJmol^{-1} と -100 kJmol^{-1} 付近であることを考えると、 $\pm 40 \text{ kJmol}^{-1}$ の誤差は大きい。また試料作製時における A サイト欠損が水和挙動に及ぼす影響^{15), 32)} も報告されている。このように多数の要因に影響されるため、 ΔX_{B-A} からプロトン伝導性酸化物の水和挙動を予測し、新たな材料を開発するに至っていない。

この状況を劇的に転換できる可能性を持つ手法として、機械学習が注目されている。機械学習モデルは記述子 (x_1, x_2, \dots) を変数とする関数 $f(x_1, x_2, \dots)$ のことであり、教師あり学習では、既知の訓練データに潜んでいる組成とプロトン濃度の関係を関数 $f(x_1, x_2, \dots)$ に落とし込むことで、未知組成におけるプロトン濃度 (目的変数) y の予測が可能になる。

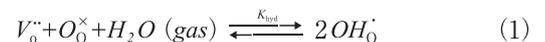
このような理由で、近年、機械学習は注目されているが、課題も多い。例えば、プロトン伝導性酸化物に適用する場合を考えると、水和挙動が報告されているペロブスカイト酸化物の組成数は 100 程度であり⁸⁾⁻²⁸⁾、画像認識などで用いられている大規模データ数と比較すると桁違いに少ない。したがって、予測モデルを構築したとしても、予測精度を保証することが難しい。有機材料では化学組成や構造をもとに材料特性を比較的高い精度で予測できるが³³⁾、無機材料の特性は点欠陥の種類に大きく影響され

るため³⁴⁾、予測が難しく、機械学習の適用は遅れている。

本研究では、代表的な無機材料であるペロブスカイト酸化物 (ABO₃) を対象に、プロトン濃度の組成および温度依存性を機械学習により予測し、訓練データの範囲や種類が予測精度に及ぼす影響を検証した。40 組成のペロブスカイト酸化物を対象としたプロトン濃度データを 4 つの訓練・テストデータセットに分類することで、データセットが予測精度に及ぼす影響を内挿および外挿領域において調べ、限られた訓練データの中で、訓練データ数の少ない外挿に近い領域の予測精度を向上させるための戦略を検討した。

2. プロトン伝導性酸化物の水和反応

水和反応は、酸化物中の酸化物イオン空孔 V_O^{\cdot} をヒドロキシ基 OH_O^{\cdot} で充填する反応であり、Kröger-Vink 表記を用いると、以下のように表される。



酸化物イオン空孔は、ホスト酸化物のカチオンの一部をアクセプター元素で置換することで生成されたものである。この水和反応における平衡定数 K_{hyd} は

$$K_{hyd} = \frac{[OH_O^{\cdot}]^2}{[V_O^{\cdot}][O_O^{\times}]P_{H_2O}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{hyd} - T\Delta S_{hyd}}{RT}\right) \quad (2)$$

で表され、水和エンタルピー ΔH_{hyd} 、水和エントロピー ΔS_{hyd} および絶対温度 T で規定される。ここで、 $[i]$ は欠陥種 i の濃度、 R は気体定数、 P_{H_2O} は水蒸気分圧を示し、プロトン濃度 $[OH_O^{\cdot}]$ では温度と水蒸気分圧の関数である。

3. 実験方法

3.1 ペロブスカイト酸化物の合成とプロトン濃度の測定

Zr サイトをアクセプター元素 (In³⁺、Yb³⁺ および Sc³⁺) で置換した 4 つのジルコン酸ストロンチウムを、化学溶液法³⁵⁾にて作製した。900℃にて 10 時間仮焼後、遊星ボールミルを用いて 300 rpm にて 1 時間粉碎し、圧粉することで成形ペレットを得た。その後、空气中、1600℃にて 10 時間ペレットを焼結、手粉碎することで、粉末状の酸化物試料を得た。

酸化物中のプロトン濃度は、熱重量分析にて決定した。乾燥窒素ガス流通下において粉末試料を 1200℃まで昇温することで脱水し、その後、0.019 atm の加湿窒素ガスに切り替えた際の重量増分からプロトン濃度を決定し、降温しながらプロトン濃度の温度依存性を得た。

表1 本研究で対象としたペロブスカイト化合物。ドーパントは、 ABO_3 ペロブスカイト母結晶のAまたはBサイトを置換した元素である。

Table 1 Type of host perovskites and dopants used in this work. Dopant is an element that replaces the A or B-site host element of ABO_3 perovskite.

ペロブスカイト	母結晶	ドーパント	組成数	データ数
II-IV型	BaZrO ₃	Y, Sc, Gd	7	121
	BaSnO ₃	Y, Sc, In, Gd	7	80
	SrZrO ₃	Y, Sc, In, Yb, (Ce&Y)	7	68
	SrCeO ₃	Y, (Zr&Y)	2	20
III-III型	LaYbO ₃	Mg, Ca, Sr, Ba (In&Sr), (In&Ba), (Y&Sr)	12	101
	LaYO ₃	Sr, (Yb&Sr)	2	20
	LaInO ₃	Sr, (Yb&Sr)	2	17
	LaScO ₃	Sr	1	10
2種	8種	15種	40	437

3.2 プロトン濃度に関するデータセット

対象とした化合物は、既報の36種類のペロブスカイト型酸化物^{8) - 12, 22) - 26)}に、今回測定したアクセプター置換ジルコン酸ストロンチウムの4組成を加えた計40組成である。これらをまとめたものが、表1である。データは母結晶のA、Bサイトを構成するカチオンの価数によって2つに分けられ、一つはA、Bカチオンがそれぞれ2価、4価のもの（II-IV型ペロブスカイト酸化物）、もう一つはA、Bカチオンがどちらも3価のもの（III-III型ペロブスカイト酸化物）であり、それぞれ23、17組成とほぼ同数で構成されている。母結晶のAサイトカチオンはBa²⁺、Sr²⁺、La³⁺、BサイトカチオンはYb³⁺、In³⁺、Sc³⁺、Zr⁴⁺、Ce⁴⁺である。これまで水と挙動が報告されている15種類の母結晶のうち11種類が含まれており、組成についてもこれまで報告されている106組成^{7 - 27)}に対して40組成と、バランスの取れたデータベース構成となっている。プロトン濃度は温度に依存するため、40組成に対するデータ総数は437であった。

データセットは、目的変数であるプロトン濃度、実験パラメータおよび化学組成を表す記述子から構成される。実験パラメータは、測定温度、水蒸気分圧、焼成温度および焼成時間である。化学組成を表す記述子は、A、Bサイトにおけるカチオンの元素情報（原子量 (w)、原子密度 (ρ)、第一イオン化エネルギー (E_{1st})、電気陰性度 (X)、溶融温度 (T_m) およびイオン半径 (r) の加重平均や割合などである。これらと実験パラメータから構成される計80の記述子（表2）を用いた。ここには、ペロブスカイト酸化物の安定性の指標とされるトレランスファクターおよび ΔH_{hyd} との相関が報告されているA、Bサイトカチオンの電気陰性度の差 (ΔX_{B-A})³⁾ も含まれている。後者の算出には、Paulingの電気陰性度³⁶⁾を使用した。

表2 モデル構築に用いた記述子

Table 2 Descriptors used in constructing machine learning model.

No.	記述子
1	測定温度
2	測定水蒸気分圧
3	焼成温度
4	焼成時間
5	焼成温度と焼成時間の積
6	組成のモル質量
7	トレランスファクター
8-13	Aサイト元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の加重平均
14-19	Bサイト元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の加重平均
20-25	添加元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の加重平均
26-31	Aサイトのホスト元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の加重平均
32-37	Bサイトのホスト元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の加重平均
38-43	ホスト元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の加重平均
44-49	Aサイト元素とBサイト元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の割合
50-55	ホストサイトにおけるAサイトの元素とBサイトの元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の割合
56-61	Aサイトのホスト元素と添加元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の割合
62-67	Bサイトのホスト元素と添加元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の割合
68-73	ホスト元素と添加元素の $w, \rho, E_{1st}, X, T_m, r$ の割合
74	添加元素の組成比
75	Aサイトの添加元素の組成比
76	Bサイトの添加元素の組成比
77	ホスト元素の組成比
78	Aサイトのホスト元素の組成比
79	Bサイトのホスト元素の組成比
80	AサイトとBサイトの電気陰性度の差

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
B	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Ln	La	Ce	Pt	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ペロブスカイト	母結晶	ドーパント	組成数 (データ数)
II-IV型	BaZrO ₃	Y, Gd	7 (121)
	BaSnO ₃	Y, Sc, In, Gd	7 (80)
	SrZrO ₃	Y, Sc, In, Yb, (Ce&Y)	7 (68)
	SrCeO ₃	Y, (Zr&Y)	2 (20)
1種	4種	7種	23 (289)

データセット1 →

← データセット2

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
B	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Ln	La	Ce	Pt	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ペロブスカイト	母結晶	ドーパント	組成数 (データ数)
III-III型	LaYbO ₃	Mg, Ca, Sr, Ba, (In&Sr), (Y&Sr), (In&Ba)	12 (101)
	LaYO ₃	Sr	2 (20)
	LaInO ₃	Sr	2 (17)
	LaScO ₃	Sr	1 (10)
1種	4種	7種	17 (148)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
B	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Ln	La	Ce	Pt	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ペロブスカイト	母結晶	ドーパント	組成数 (データ数)
II-IV型	SrZrO ₃	Y, In, Sc, (Zr&Y)	5 (47)
	BaSnO ₃	Y, Gd, Sc	4 (46)
	BaZrO ₃	Y	2 (34)
III-III型	LaYbO ₃	Ca, Mg, (In&Ba), (Y&Sr)	5 (41)
	LaInO ₃	Sr, (Yb&Sr)	2 (17)
	LaYO ₃	Sr, (Yb&Sr)	1 (10)
	LaScO ₃	Sr	1 (10)
2種	7種	11種	20 (205)

データセット3 →

← データセット4

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
B	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Ln	La	Ce	Pt	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ペロブスカイト	母結晶	ドーパント	組成数 (データ数)
II-IV型	BaZrO ₃	Y, Gd	5 (87)
	BaSnO ₃	Y, In	3 (34)
	SrZrO ₃	Yb, (Ce&Y)	2 (21)
	SrCeO ₃	Y, (Zr&Y)	2 (20)
III-III型	LaYbO ₃	Ba, Sr, (In&Ba), (In&Sr), (Y&Sr)	7 (60)
	LaYO ₃	Sr	1 (10)
2種	6種	11種	20 (232)

図1 機械学習に用いた a)~d) 四種類の訓練・テストデータセット。矢印の始点と終点にある表は、それぞれ訓練データ及びテストデータである。周期律表内の濃い灰色は母結晶を構成する元素、薄い灰色はドーパントを示す。ドーパント列の(A&B)は、A元素とB元素の共置換を示す。

Fig. 1 Classifications of four training and test datasets. The tables at the starting and ending points of arrow represent is the training and test data used in each case. Dark and light gray in the periodic table indicate elements that compose the host crystal and dopants, respectively. (A&B) in the dopant represents the co-doping of A and B elements into the host perovskite.

訓練およびテストデータの構成が外挿予測精度に及ぼす影響を評価するため、このデータを4つの訓練・テストデータセットに分類した。これを示したものが図1である。データセット1は、II-IV型ペロブスカイトを対象とした訓練データからIII-III型ペロブスカイトのプロトン濃度を予測するもので、データセット2では、反対に、III-III型ペロブスカイトの訓練データを用いてII-IV型ペロブスカイトのプロトン濃度を予測する。データセット3および4では、II-IVおよびIII-III型ペロブスカイト両方を含む20組成の訓練データから残り半分のパロブスカイトのプロトン濃度を予測するもので、訓練データのペロブスカイト酸化物がより広範に選択されている。

3.3 学習モデルを用いたプロトン濃度の予測と予測精度

機械学習を用いてプロトン濃度を予測する手順を、図2に示す。目的変数はペロブスカイト酸化物中のプロトン濃度であり、プロトン濃度の組成および温度依存性を予測した。予測と検証の流れは、図2に示されるように、熱重量分析を用いたプロトン濃度の測定、記述子の作成、データセットの構築、学習モデルの適用、プロトン濃度の予測およびその検証となっている。

本研究では、様々な機械学習モデルの中で最も予測精度の高かった勾配ブースティングを用いた。実行には、scikit-learn³⁷⁾ パッケージの Gradient Boosting Regressor

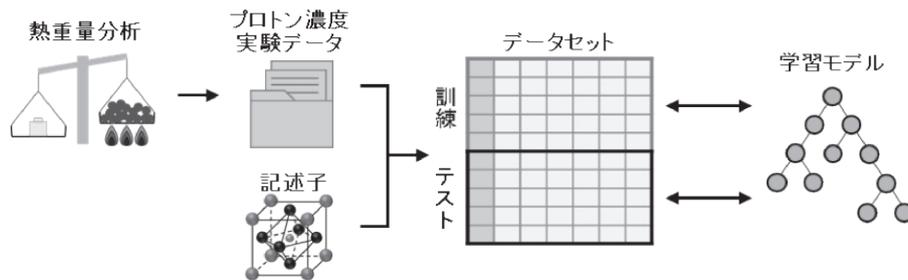


図2 機械学習を用いたプロトン濃度の予測と検証

Fig. 2 Schematic workflow to predict proton concentration using machine learning.

を用いた。これは、アンサンブル学習と呼ばれる手法を用いた機械学習モデルであり、記述子の重要度を算出できることが利点である。予測の際には、プロトン濃度 (C_H) を理論最大値 $C_{H,max}$ で規格化し、対数変換した値 $\ln(C_H/C_{H,max})$ を目的変数とした。

プロトン濃度の予測精度は、以下のように、プロトン濃度の実験値 $\ln(C_H/C_{H,max})_{exp}$ と予測値 $\ln(C_H/C_{H,max})_{pred}$ の差を両者の小さい方で除したもので評価し、プロトン濃度の異なるデータ間で比較できるようにした。

$$\text{予測精度評価値} = \frac{(|\ln(C_H/C_{H,max})_{exp} - \ln(C_H/C_{H,max})_{pred}|)}{A} \quad (3)$$

ここで、 A は、 $\ln(C_H/C_{H,max})_{exp}$ と $\ln(C_H/C_{H,max})_{pred}$ の小さい方である。また予測精度評価に用いたプロトン濃度 C_H には、ターゲットとする温度 400 °C 付近 (375 ~ 425 °C) の値を用いた。予測精度評価値が小さいほど、予測精度は高いことを示す。

予測値の計算には、1) 1 グループ抜き交差検証 (LOGOCV) における訓練データの予測と 2) 訓練データで構築したモデルに基づいたテストデータの予測の 2 種類を行なった。LOGOCV は、学習モデルの汎化性能を評価する手法の 1 つであり、次の手順で実行される。まず訓練データを複数のグループに分割する。そして、そのグループの 1 つを予測精度の検証データ、残りのデータを用いて訓練データとして、学習モデルを構築し、検証データの予測誤差を評価する。この処理を全てのグループが 1 度ずつ検証用データとなるように繰り返した後に得られる予測誤差の平均値によって、学習モデルのテスト誤差 (汎化性能) を評価する。LOGOCV では訓練データ内の各組成をグループとし、そこで訓練データの中から予測精度の評価に用いたものを検証データと定義した。LOGOCV では同一ドーパント種が検証データに存在するため、その予測精度は高くなりやすい。この LOGOCV による予測精度を基

準とし、2) のテストデータを用いた実際の予測精度を評価した。

3.4 密度準拠クラスタを用いた内挿・外挿範囲の分類

本研究では、訓練データに密度準拠クラスタリングを適用することで内挿・外挿領域を分類した。この手法は、データ密度が高い領域を一つのクラスタと定義する手法であり、1 つのデータ点からある距離 (閾値 ϵ) 以内に存在するデータ点が一定数 (min_sample) 以上存在するサンプル群をクラスタとして定義している。この定義は、一般的な内挿・外挿の定義とは少し異なり、訓練データが疎な領域は内挿領域と判断されない。これにより、学習に用いた訓練データの密度とモデルの予測精度の関係がより明瞭になる。密度準拠クラスタリングに際しては、重要度が最上位 2 つの記述子を測定条件やプロセス条件を除いて選定し、その 2 次元記述子空間において分類した。クラスタに含まれるデータを囲む円の最小半径を用いて、内挿・外挿領域を区別する境界と定義した。

密度準拠クラスタリングには scikit-learn パッケージに含まれている DBSCAN を使い、そのパラメータである ϵ および min_sample の値は、それぞれ 0.75 および 8 とした。また、密度準拠クラスタリングに用いた記述子を標準化 (各記述子を、平均 0, 分散 1 になるように変換) した。

4. 結果および考察

4.1 機械学習に用いた水和データの特徴

アクセプター元素 (In^{3+} , Yb^{3+} および Sc^{3+}) で置換した 4 つのジルコン酸ストロンチウムを対象に、熱重量分析にてプロトン濃度の温度依存性を決定したものが、図 3 a である。いずれの試料においても、温度が下がるに伴いプロトン濃度は増加しており、一般的なプロトン伝導性酸化物における水和挙動^{2), 3), 7), 9)}を示している。また、アクセプター元素を In から Yb および Sc へと変えること

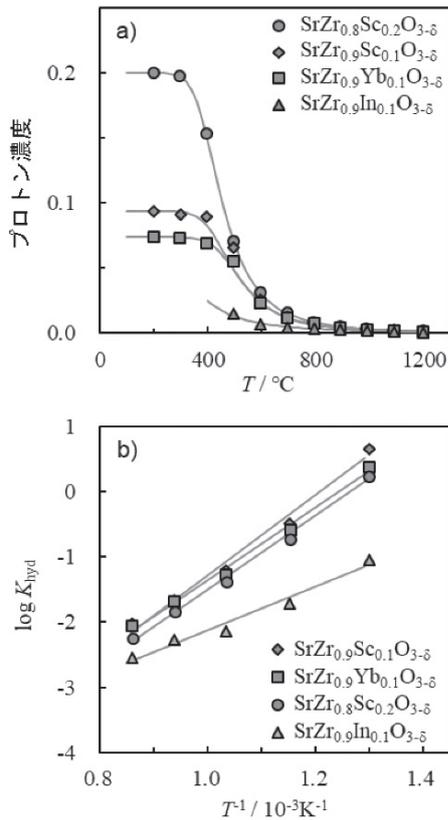


図3 アクセプター置換ジルコン酸ストロンチウムにおける a) プロトン濃度および b) 水和反応の平衡定数の温度依存性
 Fig. 3 Temperature dependence of a) proton concentration and b) equilibrium constant of hydration reaction in acceptor-doped strontium zirconates.

で、同一温度におけるプロトン濃度は増加している。このように酸化物中のプロトン濃度は、化学組成と温度に大きく依存する。

得られたプロトン濃度を式(2)に代入し、水和反応の平衡定数を温度に対して求めたものが、図3bである。水和反応の平衡定数は温度の低下に伴い増大しており、水和エンタルピーが負の値であることを示している。この温度依存性から水和エンタルピーとエントロピーを決定した。

今回対象とした全ペロブスカイト酸化物の水和挙動をまとめたものが、図4である。水和エントロピー ΔS_{hyd} を水和エンタルピー ΔH_{hyd} に対してプロットすると、実験誤差範囲内において直線関係を示し(図4a)、これは既報の傾向²⁾と一致している。また、水和エンタルピー ΔH_{hyd} をBサイトとAサイトのカチオン間の電気陰性度の差 ($\Delta X_{\text{B-A}}$)³⁾ に対して整理すると(図4b)、既報の傾向³⁾と同じく $\Delta X_{\text{B-A}}$ と正に直線関係を持つものところから外れるものに大まかに分類され、前者にはII-IV型ペロブスカイト酸化物、後者にはIII-III型ペロブスカイト酸化物が多く存在した。図4bの灰色の領域は、既報と同じく正の線形関係で、実験誤差と同程度の範囲を示しており、

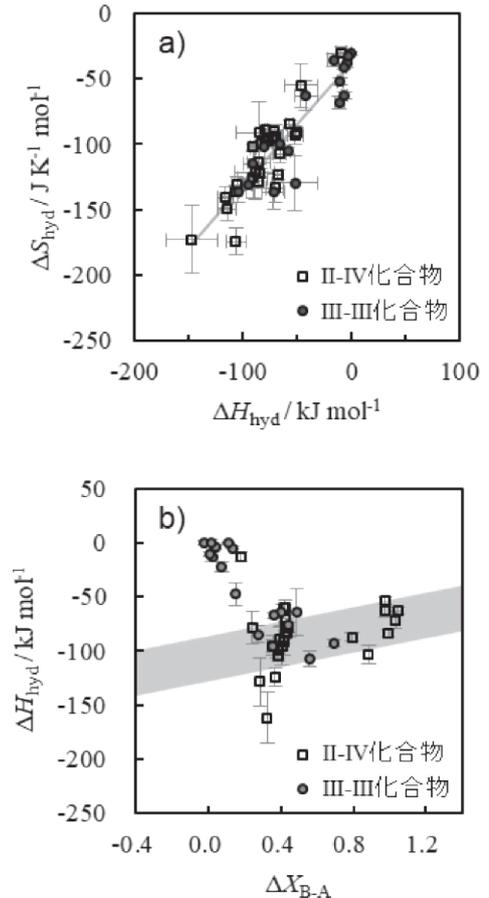


図4 ペロブスカイト酸化物における水和挙動の特徴。a) ΔS_{hyd} と ΔH_{hyd} 。b) ΔH_{hyd} と $\Delta X_{\text{B-A}}$ 。灰色は、 ΔH_{hyd} が $\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 以内の領域を示す。
 Fig. 4 Characteristics of hydration behavior in perovskites. a) ΔS_{hyd} vs ΔH_{hyd} and b) ΔH_{hyd} vs $\Delta X_{\text{B-A}}$. The gray area corresponds to ΔH_{hyd} within $\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$.

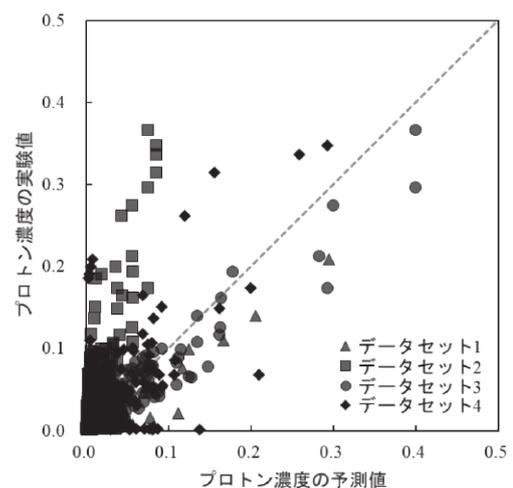


図5 四種類のデータセットにおけるプロトン濃度の予測値と実験値の比較
 Fig. 5 Comparison between experimental and predicted values of proton concentration in four training/test datasets.

ΔX_{B-A} との線形関係から負に小さく外れた酸化物は理論値まで水和していない。Ⅲ-Ⅲ型ペロブスカイトにはこのような酸化物が多かったため、理論値まで水和すると仮定したモデル^{7), 26)}と矛盾し、今回このような傾向が得られたものと考えられる。

4.2 四種類のデータセットにおけるプロトン濃度予測と重要度ランキング

四種類のデータセットにおいて予測精度を評価した結果を、図5に示す。各データセットの訓練データを用いてモデルを構築し、テストデータの組成のプロトン濃度を予測し、実験で測定したデータとの誤差を評価した。予測が正

表3 学習モデルにおいて重要度が上位7位までにランクされた記述子。a) データセット1、b) データセット2、c) データセット3、d) データセット4。データセット1~4の定義は、図1に示されている。

Table 3 Top 7 descriptors in importance ranking of model composed by using a) dataset 1, b) dataset 2, c) dataset 3, and d) dataset 4. Each dataset is defined in Figure 1.

a)

rank	記述子	重要度
1	測定温度. T	0.675
2	焼成温度. <i>Sinter Temperature</i>	0.070
3	Bサイトのホスト元素とドーパント元素の第一イオン化エネルギーの割合. $E_{1st\ dopant}/E_{1st\ B-site\ host}$	0.046
4	ホスト元素の第一イオン化エネルギーの加重平均. $E_{1st\ host}$	0.035
5	ホスト元素とドーパント元素の第一イオン化エネルギーの割合. $E_{1st\ dopant}/E_{1st\ B-site\ host}$	0.031
6	ホスト元素の原子量の加重平均. w_{host}	0.026
7	Bホスト元素の原子量の加重平均. w_{B-site}	0.023

b)

rank	記述子	重要度
1	測定温度. T	0.399
2	ホスト元素とドーパント元素の電気陰性度の割合. X_{dopant}/X_{host}	0.150
3	ホスト元素とドーパント元素のイオン半径の割合. r_{dopant}/r_{host}	0.085
4	Aサイト元素とBサイト元素のイオン半径の割合. r_{A-site}/r_{B-site}	0.039
5	Aサイト元素の溶融温度の加重平均. $T_{mA-site}$	0.034
6	Aサイト元素とBサイト元素の原子数密度の割合. p_{A-site}/p_{B-site}	0.032
7	トレランスファクター. <i>Tolerance factor</i>	0.024

c)

rank	記述子	重要度
1	測定温度. T	0.619
2	AサイトとBサイトのホスト元素のイオン半径の割合. $r_{B-site\ host}/r_{A-site\ host}$	0.035
3	AサイトとBサイトの電気陰性度の割合. X_{A-site}/X_{B-site}	0.035
4	Bサイトのホスト元素のイオン半径の平均. $r_{B-site\ host}$	0.032
5	Bサイトのホスト元素とドーパント元素の第一イオン化エネルギーの割合. $E_{1st\ dopant}/E_{1st\ B-site\ host}$	0.030
6	AサイトとBサイトのホスト元素の原子量の割合. $w_{B-site\ host}/w_{A-site\ host}$	0.030
7	AサイトとBサイトのホスト元素の電気陰性度の割合. $X_{B-site\ host}/X_{A-site\ host}$	0.290

d)

rank	記述子	重要度
1	測定温度. T	0.595
2	Bサイトのホスト元素とドーパント元素の第一イオン化エネルギーの割合. $E_{1st\ dopant}/E_{1st\ B-site\ host}$	0.129
3	添加元素の組成比	0.032
4	ホスト元素の電気陰性度の平均. X_{host}	0.028
5	ホスト元素の組成比	0.019
6	測定水蒸気分圧	0.018
7	ホスト元素とドーパント元素の第一イオン化エネルギーの割合. $E_{1st\ dopant}/E_{1st\ host}$	0.015

しい場合に、予測値は実験値と一致するため、図5の対角線(破線)上にプロットされる。データセット2において、破線から上方に外れた点が多く見られた。これは、予測が大きく外れており、他のデータセットに比べて予測精度が低いことを示している。

各データセットを用いてモデルを構築した際に得られる重要度ランキングにおいて、上位7位までに入った記述子とその重要度を表3に示す。重要度は0~1の範囲に収まり、全記述子の重要度の合計が1となるように正規化されている。重要度が最も高かった記述子は、すべてのデータセットにおいてプロトン濃度の測定温度であり、その重要度は0.4~0.65と、上位2~7位にランクされた記述子の重要度(0.02~0.15)と比較して大幅に高い値を示した。水和挙動やプロトン濃度は、式(2)に表されるように、温度の関数であるため、この結果は、水和反応の熱力学的特徴を訓練データから本モデルが学習したことを示しているものと考えられる。一方、上位2~7位にランクされた記述子の重要度は温度に比べて小さく、記述子間の重要度に大きな違いは見られなかった。これは、プロトン濃度を規定する決定的な記述子がないことを意味しており、 ΔX_{B-A} で整理した際水和エンタルピーに大きな誤差を含む結果³⁾とも一致している。

4.3 内挿および外挿領域におけるプロトン濃度の予測精度評価

構築した学習モデルにおいて、測定条件やプロセス条件を除き、重要度ランキングが上位二つの記述子を用いて二次元記述子空間を構成し、データをプロットしたものが図6である。灰色で示された円の内側が今回、3.4章の密度準拠クラスターで定義した内挿領域に相当し、4つのデータセットいずれにおいても、訓練データは内挿および外挿

領域に分布している。テストデータも同様であり、データセットによって、訓練データおよびテストデータの分布が異なっている。顕著な傾向を示したものがデータセット2であり、ほとんどの訓練データが内挿領域に存在し、テストデータは、反対に、全て外挿領域に存在する。データセット1はそこまで極端ではないが、テストデータは全て外挿領域に存在している。これは、ペロブスカイトを構成するA、Bカチオンの価数で訓練データとテストデータに分類したため生じたものと考えられる。一方、データセット3および4は、訓練データとテストデータにII-IV型およびIII-III型ペロブスカイトのデータがそれぞれ格納されているため、いくつかのテストデータは内挿領域に存在している。特に、データセット3において特徴的なことは、外挿領域に存在するテストデータのほとんどが訓練データの間占有している点である。データセット3および4の訓練データとテストデータはその他の区分でも分割できるが、本研究では重要度の高い記述子空間におけるデータ分布の特徴と予測精度を議論するため、そのモデルケースとして解析を行った。

プロトン濃度の予測精度をクラスター中心からの距離に対してプロットしたものが、図7である。縦方向の破線は内挿・外挿領域の境界、横方向の破線は内挿領域を占める訓練データを式(3)に代入して算出した予測精度評価値を示す。図7はこの破線によって4つの領域に分類され、左下の①は内挿かつ予測精度が高い領域、左上の②は内挿かつ予測精度が低い領域、右下の③は外挿かつ予測精度が高い領域、右上の④は外挿かつ予測精度が低い領域である。機械学習を用いて予測する際に望ましいのは、領域③に多くのテストデータが存在する場合である。

領域①~④において、訓練データおよびテストデータが存在する割合と予測精度評価値をまとめたものが、図8で

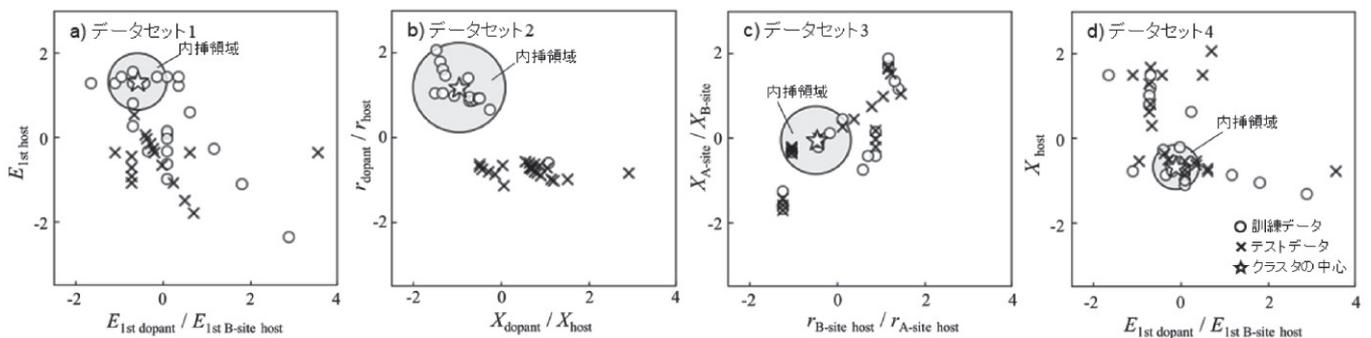


図6 記述子空間における内挿・外挿領域とデータセット。a) データセット1、b) データセット2、c) データセット3、d) データセット4。灰色は内挿領域を示す。選定された二つの記述子は、温度などの実験・プロセスパラメータを除き、重要度ランキングにおいて上位二つを占めたものである。

Fig. 6 Characteristics of four training and verifying datasets in top two ranked descriptor spaces. The gray highlight represents the interpolated area defined in this study.

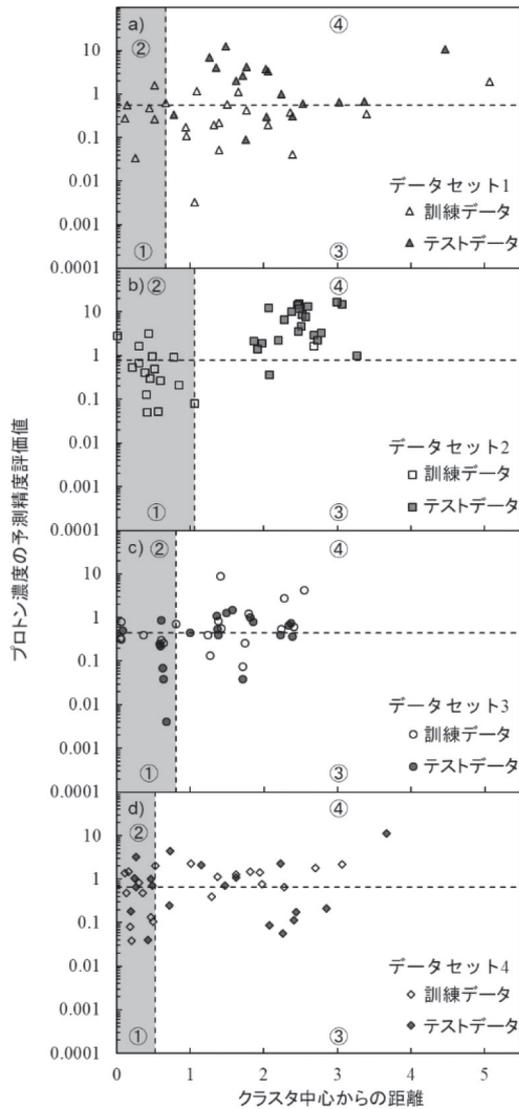


図7 プロトン濃度の予測精度評価値とクラスタ中心からの距離。 a)データセット1、b)データセット2、c)データセット3、d)データセット4。縦方向の破線は本論文で定義した内挿・外挿領域の境界、横方向の破線は内挿領域の訓練データを用いて式(3)で算出した予測精度評価値の平均値を示す。プロトン濃度のデータは、375～425℃の値を使用した。

Fig. 7 Plot of prediction capability of proton concentration vs distance from cluster center. a) Dataset 1, b) dataset 2, c) dataset 3, and d) dataset 4. The vertical and horizontal dashed lines indicate the boundary between interpolated and extrapolated regions and the averaged value of predictability calculated in equation (3) using training data in the interpolation region. The proton concentration used here is one determined at 375–425 °C.

ある。図8aはLOGOCVにおける検証データの予測精度評価値を示しており、いずれのデータセットを用いても、検証データの内挿領域における予測精度評価値は0.45～0.79とほぼ同程度であった。検証データの外挿領域における予測精度評価値(0.48～1.70)は少しばらつくものの、

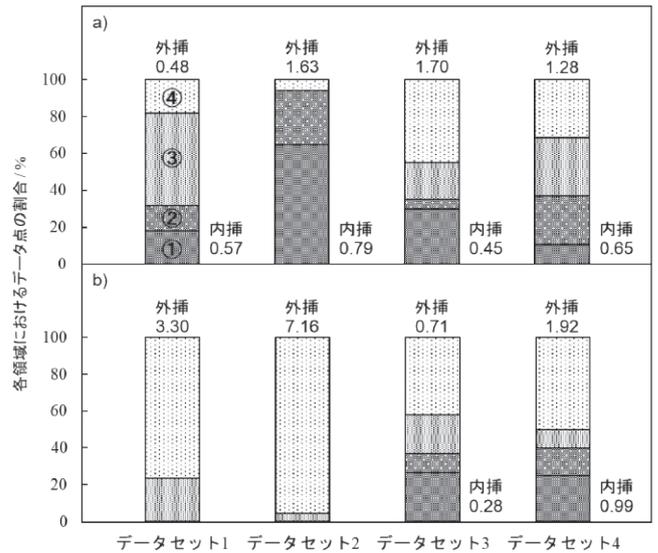


図8 各データセットの特徴とプロトン濃度の内挿・外挿予測精度の評価値。 a)LOGOCVを用いた訓練データの予測精度評価値、 b) テストデータを用いて算出した予測精度評価値。①から④の定義は図7に準じ、図中の数字は、式(3)を用いて算出したものである。

Fig. 8 Characteristics of each dataset and its predictability of proton concentration in interpolated and extrapolated conditions. a) Predictability of training data using LOGOCV and b) predictability of verification data. The number 1 to 4 in the bar are the same as those defined in Figure 7. The numbers under interpolation and extrapolation show the predictability calculated in eq. (3).

2倍以内に収まっている。LOGOCVでは訓練データをもとにモデルを構築し訓練データと同じ傾向のデータを検証するため、予測精度を過大評価したと考えられる。

一方、テストデータを用いて求めた実質的な予測精度評価値(図8b)は、外挿領域において大きな違いがあった。データセット3および4における外挿予測精度の評価値はそれぞれ0.71および1.02と、データセット1および2における値(3.30および7.16)に比べて大幅に小さい。図6におけるデータセット3の訓練・テストデータの配置関係を考慮すると、この結果は、予測に重要な記述子空間において、訓練データを広く分布させた上、テストデータを訓練データの間に配置されるように選択することで、外挿条件においても、記述子空間で内挿に近い状態を達成し、予測精度を向上させることができることを示している。以上、限られたデータセットであっても、外挿条件における予測精度を向上させることが可能であることがわかった。本手法を利用し、材料を合成しながらプロトン濃度の予測精度を上げたい場合には、幅広い仮想化学組成に対して機械学習モデルを適用して図6を作成し、記述子空間における訓練データ密度を考慮した上で合成組成を選ばばよい。

5. まとめ

本研究では、4つのアクセプター置換ジルコン酸ストロンチウムにおける水和実験と36組成の既報水和データを機械学習に適用し、プロトン伝導性酸化物におけるプロトン濃度の予測精度を、DBSCANで定義した内挿領域および外挿領域において検証した。アクセプター置換ジルコン酸ストロンチウムにおけるプロトン濃度の温度依存性を熱重量分析にて決定したところ、いずれの試料においても、温度が下がるに伴いプロトン濃度は増加し、決定した水和エントロピーとエンタルピーは直線関係を示した。

40組成、437データから構成されるプロトン濃度の実験データを4種類の訓練・テストデータセットに分類した上、Gradient Boosting Regressor モジュールを用いてモデルを構築し、それぞれのデータセットにおける予測精度を評価した。データセット1は、II-IV型ペロブスカイトを対象とした訓練データからIII-III型ペロブスカイトのプロトン濃度を予測するもので、データセット2ではIII-III型ペロブスカイトの訓練データを用いてII-IV型ペロブスカイトのプロトン濃度を予測するもの、データセット3および4では、II-IVおよびIII-III型ペロブスカイト両方を含む20組成の訓練データから残り半分のペロブスカイトのプロトン濃度を予測するものである。いずれのデータセットにおいても、重要度が最も高かった記述子はプロトン濃度の測定温度であった。一方、上位2~7位にランクされた記述子の重要度は測定温度に比べて小さく、記述子間の重要度に大きな違いは見られなかった。LOGOCVにおいて、内挿領域の訓練データを用いて決定した予測精度評価値はいずれのデータセットにおいても0.45~0.79とほぼ同程度であり、外挿領域の予測精度評価値(0.48~1.70)においても2倍以内に収まった。一方、訓練データを用いてモデルを構築しテストデータで予測した際の外挿領域における予測精度評価値は、データセット3および4において0.71および1.02と、データセット1および2(3.30および7.16)に比較して大幅に小さくなり、精度が向上した。このことは、予測に重要な記述子空間において訓練データを広く分布させ、テストデータを訓練データ間に配置されるように選択すれば、外挿領域における予測精度を向上させることができることを示している。限られたデータセットにおいても、予測したい化学組成に対して訓練データの組成をうまく選択することで、外挿に近い領域でも予測精度を向上させ、材料探索を効率化することが可能と考えられる。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 (JP15H02287)、JST CREST (JPMJCR18J3) および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 委託業務 (JPNP20003) の助成の下に行われたものである。

参考文献

- 1) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda : Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, **3-4**, 359 (1981)
- 2) K. D. Kreuer : Proton-Conducting Oxides, *Annual Review of Materials Research*, **33**, 333 (2003)
- 3) T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring : Hydrogen in oxides, *Dalton Transaction*, **19**, 3012 (2004)
- 4) C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre : Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, *Science*, **349-6254**, 1321 (2015)
- 5) S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, S. M. Haile : Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells, *nature energy*, **3**, 202 (2018)
- 6) C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O'Hayre : Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production, *nature energy*, **4**, 230 (2019)
- 7) J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, Y. Yamazaki : Fast and Stable Proton Conduction in Heavily Scandium-Doped Polycrystalline Barium Zirconate at Intermediate Temperatures, *Advanced Energy Materials*, **10-25** (2020)
- 8) K. D. Kreuer, St. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier : Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications, *Solid State Ionics*, **145**, 1-4, 295 (2001)
- 9) Y. Yamazaki, P. Babilo and S. M. Haile : Defect Chemistry of Yttrium-Dopant Barium Zirconate: A Thermodynamic Analysis of Water Uptake, *Chemistry of Materials*, **20-20**, 6352 (2008)

- 10) T. Schober, H. G. Bohn : Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, *Solid State Ionics*, **127**, 3-4, 351 (2000)
- 11) Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevilion, J. Yang, G. Dezanneau : Synthesis, structure and protonic conduction of $\text{BaSn}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sc, Y, In and Gd), *International Journal of Hydrogen Energy*, **36-13**, 7688 (2011)
- 12) Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevilion, G. Dezanneau : Properties of Y-doped BaSnO_3 proton conductors, *Solid State Ionics*, **214**, 45 (2012)
- 13) K. D. Kreuer : Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, **125-1-4**, 285 (1999)
- 14) C. Kjøseth, L. Y. Wang, R. Haugrud, T. Norby : Determination of the enthalpy of hydration of oxygen vacancies in Y-doped BaZrO_3 and BaCeO_3 by TG-DSC, *Solid State Ionics*, **181-39-40**, 1740 (2010)
- 15) Y. Yamazaki, C.-K. Yang, S. M. Haile : Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium-doped barium zirconate, *Scripta Materialia*, **65-2**, 102 (2011)
- 16) K. D. Kreuer, T. Dippel, Y. M. Baikov, J. Maier : Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO_3 : A single crystal analysis, *Solid State Ionics*, **86-88**, part 1, 613 (1996)
- 17) S. Ricote, N. Bonanos, G. Caboche : Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$, *Solid State Ionics*, **180-14-16**, 990 (2009)
- 18) M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada : Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO_3 Part 1 : The defect concentration of $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Y and Yb), *Solid State Ionics*, **180-2-3**, 127 (2009)
- 19) T. S. Bjørheim, S. M. H. Rahman, S. G. Eriksson, C. S. Knee, R. Haugrud : Hydration Thermodynamics of the Proton Conducting Oxygen-Deficient Perovskite Series $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$ with M=In or Sc, *Inorganic Chemistry*, **54-6**, 2858 (2015)
- 20) R. Zohourian, R. Merkle, J. Maier : Proton uptake into the protonic cathode material $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and comparison to protonic electrolyte materials, *Solid State Ionics*, **299**, 64 (2017)
- 21) R. Zohourian, R. Merkle, G. Raimondi, J. Maier : Mixed-Conducting Perovskites as Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells : Understanding the Trends in Proton Uptake, *Advanced Functional Materials*, **28-35** (2018)
- 22) Y. Okuyama, K. Isa, Y. S. Lee, T. Sakai, H. Matsumoto : Incorporation and conduction of proton in $\text{SrCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, **275**, 35 (2015)
- 23) Y. Okuyama, T. Yamaguchi, N. Matsunaga, G. Sakai : Proton Conduction and Incorporation into $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, *Materials Transactions*, **59**, 14 (2018)
- 24) Y. Okuyama, T. Kozai, T. Sakai, M. Matsuka, H. Matsumoto : Proton transport properties of $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$ (M=Ba, Sr, Ca, Mg), *Electrochimica Acta*, **95**, 54 (2013)
- 25) Y. Okuyama, S. Ikeda, T. Sakai, and H. Matsumoto : Incorporation of a proton of a proton into $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Yb}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{3-\delta}$ (M=Y, In), *Solid State Ionics*, **262**, 865 (2014)
- 26) Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Maki, T. Sakai, H. Matsumoto : Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 (M=Al, Sc, In, Yb), *Electrochimica Acta*, **125**, 443 (2014)
- 27) A. S. Farlenkov, L. P. Putilov, M. V. Ananyev, E. P. Antonova, V. A. Eremin, A. Y. Stroeve, E. A. Sherstobitova, V. I. Voronin, I. F. Berger, V. I. Tsildilkovski, V. P. Gorelov : Water uptake, ionic and hole transport in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, **306**, 126 (2017)
- 28) H. Takahashi, I. Yashima, K. Amezawa, K. Eguchi, H. Matsumoto, H. Takamura, S. Yamaguchi : First-Principles Calculations for the Energetics of the Hydration Reaction of Acceptor-Doped BaZrO_3 , *Chemistry of Materials*, **29-4**, 1518 (2017)
- 29) J. A. Dawson, J. A. Miller, I. Tanaka : First-Principles Insight into the Hydration Ability and Proton Conduction of the Solid State Proton Conductor, Y and Sn Co-Doped BaZrO_3 , *Chemistry of Materials*, **27-3**, 901 (2015)
- 30) Y. Yamazaki, A. Kuwabara, J. Hyodo, Y. Okuyama,

-
- C. A. J. Fisher, S. M. Haile : Oxygen Affinity: The Missing Link Enabling Prediction of Proton Conductivities in Doped Barium Zirconates, *Chemistry of Materials*, **32-17**, 7292 (2020)
- 31) K. Hoshino, J. Hyodo, Y. Yamazaki : Non-linear Behavior for Chemical Expansion in Yttrium-doped Barium Zirconate upon Hydration, *Chemistry Letters*, (2021)
- 32) Y. Yamazaki, R. H. Sanchez, S. M. Haile : Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 8158 (2010)
- 33) W. Sun, Y. Zheng, K. Yang, Q. Zhang, A. A. Shah, Z. Wu, Y. Sun, L. Feng, D. Chen, Z. Xiao, S. Lu, Y. Li and K. Sun : Machine learning-assisted molecular design and efficiency prediction for high-performance organic photovoltaic materials, *Science Advances*, **5-11** (2019)
- 34) Y. M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery : Physical Ceramics, Mit Series in Materials Science and Engineering, (1997)
- 35) Y. Yamazaki, R. H. Sanchez, S. M. Haile : High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate, *Chemistry of Materials*, **21**, 2755 (2009)
- 36) A. L. Allred : Electronegativity values from thermochemical data, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **17-3-4**, 215 (1961)
- 37) F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, Scikit-learn : Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, **12**, 2825 (2011)