研 究

塩化チタン及び硫酸チタンを出発物質とした新規水溶性チタン錯体作製ルートを用いたチタン系複合酸化物の低温合成

山本 和広^{☆1}, 松島 聡^{☆2}, 富田 恒之^{☆2,3}, 三浦 恭之^{☆1,2}, 垣花 真人^{☆3}^{☆1} 東海大学大学院総合理工学研究科, 〒257-1292 平塚市北金目 4-1-1.^{☆2} 東海大学理学部化学科, 〒257-1292 平塚市北金目 4-1-1.^{☆3} 東北大学多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区北金目 2-1-1.

Low Temperature Synthesis of Titanium Complex Oxides by a New Synthetic Route of Water-soluble Titanium Complex from Titanium Chloride and Titanium Sulfate as Starting Materials

Kazuhiro Yamamoto^{☆1}, Satoshi Matsushima^{☆2}, Koji Tomita^{☆2,3},
Yasuyuki Miura^{☆1,2} and Masato Kakihana^{☆3}^{☆1} Graduate school of Science and Technology, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka 259-1292, Japan.^{☆2} Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka 259-1292, Japan.^{☆3} Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received June 29, 2011

SYNOPSIS

Water-soluble titanium complexes are attractive titanium sources for solution synthesis of titanium-based materials using water as a solvent due to their high stability in aqueous solution in wide range of pH, and have been made from expensive metal titanium ultrafine powder. In this study, TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ that are inexpensive reagents than metal titanium fine powder were chosen as starting materials. TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ were dropped into distilled water and large amount of NaOH solution was added here, then precipitates of $\text{Ti}(\text{OH})_4$ were obtained. Then precipitates were washed with distilled water and dissolved into mixed solution of H_2O_2 and NH_3 . And lactic acid as complexing agent was added to the solutions to obtain water-soluble titanium lactate complex solutions. These complex solutions generated no precipitate at pH 0 to 12 for 6 months. Yields of Ti in the both processes were 85 % and removal ratios of Cl^- and SO_4^{2-} ions were 99 and 93 %, respectively. MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) were dissolved in the complex solution prepared from TiCl_4 , and the solution was dried and heated at 873 K for 5 h. Very fine and crystalline particles of CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 were obtained by heating at 873 K in this solution method, while large particles of CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 were obtained at 1273 K in solid-state reaction. Low temperature synthesis of titanium complex oxides by a new synthetic route of water-soluble titanium complex from titanium chloride and titanium sulfate as starting materials was successfully achieved.

KEY WORDS

water-soluble titanium complex, lactato titanium complex, titanium complex oxides, titanium chloride, titanium sulfate

1 諸 言

チタンはクラーク数が9番目と大きく、地殻中に豊富に存在する元素の一つである。チタンは酸化されやすい性質を持つため単体としては産出せず、ルチル鉱(TiO_2)やイルメナイト鉱(FeTiO_3)といった造岩鉱物として産出される。これらの造岩鉱物は鉄などの不純物を除いた後、塩素ガス(Cl_2)と反応させて塩化チタン(TiCl_4)や、熔融塩電解によって金属チタン(Ti)に還元され、これらのチタン原料を工業的に加工して利用している。

チタン系化合物は工業的に重要なものが多く、単純酸化物である二酸化チタン(TiO_2)は高い隠蔽率と屈折率を持つため、

古くから白色塗料として利用されている。近年ではその半導体特性を利用したガスセンサー^{1,2)}や光触媒材料^{3,4)}として注目されている。複合酸化物としては、特に BaTiO_3 (BTO)は高い誘電率と圧電定数を持つ鉛を含まない材料であることから⁵⁻⁷⁾、圧電体材料である $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)の代替材料として近年研究が進められている。複合酸化物は原料金属炭酸塩などを粉碎・混合して焼成する簡便な固相反応によって合成が可能であるが、高温焼成を必要とすることから生成物は粗大な粒子となってしまうため、近年求められている高機能ナノセラミックス材料を得ることはできない。そのためナノセラミックス材料を得るためには溶液法が用いられる。一般に共沈反

応を用いたシュウ酸塩の熱分解反応や^{8,9)}、アルコキシドを用いたゾル-ゲル法によって合成されているが^{10,11)}、 TiCl_4 やチタンアルコキシドなどの液体のチタン原料は空気中で加水分解されやすく、難溶性の沈殿物を生じるため原料金属イオンの均一な混合は困難である。また、チタン原料の加水分解反応を防ぐために毒性や刺激性を持つ強酸性溶液や、高コストで引火性を持つ有機溶媒を使用しなければならないという課題がある。それに対して、垣花らによって開発された水溶性チタン錯体は、乳酸やクエン酸といった食品にも含まれるフルーツ酸などの有機配位子がチタンイオンにキレート配位することで、無毒で安価な中性の水溶媒中でも加水分解されることなく数年以上も安定に存在することができる。さらに強酸性から弱塩基性の広い pH 範囲で安定であるなど有望な新規チタン原料である¹²⁻¹⁶⁾。この水溶性チタン錯体を用いた TiO_2 多形の水熱合成¹⁵⁻²⁹⁾や、強誘電体材料 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ の合成^{14,30-33)}などがこれまでに報告されており、その有用性を実証してきた。

既報の水溶性チタン錯体の作製ルートでは、金属チタン粉末を原料として用いていたが、本研究ではより安価な TiCl_4 や $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を原料として水溶性チタン錯体を作製することで、その製造コストの低減と、得られた水溶性チタン錯体を従来通りチタン系化合物の合成に適用することを目指した。

Fig.1 Synthetic procedure of lactato titanium complex and titanium complex oxides.

2 実験方法

出発原料として TiCl_4 (99.0%, 関東化学) と $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (27~33%, 和光純薬) の 2 種類を用いた。蒸留水 100 ml に攪拌しながら TiCl_4 1.3 ml (11.79 mmol), $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 10.25 ml (11.53 mmol) をそれぞれゆっくり滴下した。そしてこの懸濁液に 3 M-NaOH 水溶液 20 ml を滴下し、攪拌して $\text{Ti}(\text{OH})_4$ の白色沈殿を得た。この白色沈殿を吸引ろ過によって取り出し、0.01 M-HCl、蒸留水によって洗浄して Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} イオンなどの不純物イオンを除去し、XRF 分析 (HORIBA, XGT-2700, Rh 管球, X 線管電圧 30 kV, X 線管電流 0.8 mA) することによって Cl^- , SO_4^{2-} を定量した。洗浄した白色沈殿を過酸化水素水 (30%, 関東化学) 28 g, アンモニア水 (28%, 和光純薬) 7 g の混合溶液に加えてペルオキシチタン錯体 $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$ の黄色透明溶液を得た。この錯体溶液に錯形成剤として乳酸 (Lactic Acid: LA) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) (85~92.0%, 関東化学) を 30 mmol 加えて乳酸チタン錯体とした。この乳酸チタン錯体溶液を 333 K で蒸発乾固して過剰の H_2O_2 と NH_3 を除去し、蒸留水を加えて再溶解した。その後 ICP 分析 (Seiko Instruments Inc., SPS-1200VR) によって Ti を定量した。 CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 はアモルファス金属錯体法^{14,30-33)}によって合成した。乳酸チタン錯体溶液に, M ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}): Ti: LA = 1: 1: 10 となるように LA 70mmol と, CaCO_3 (99.5%, 和光純薬), SrCO_3 (96.0%, 関東化学), BaCO_3 (99.0%, 関東化学) をそれぞれ 10 mmol を加えた。この溶液を 393 K で蒸発乾固後, マントルヒーターで 623 K でか焼し, 乳鉢で粉砕して CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 前駆体を得た。これらの前駆体の TG-DTA 測定 (Bruker AXS, 2020SA-TU19, 昇温速度 5 K/min, 293~1273 K) を行った。前駆体を 873, 1073, 1273 K-5 h 焼成した。上記の操作は Fig.1 に示した。比較用に CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 と TiO_2 粉末 (アナターゼ型, 98.0%, 和光純薬) から固相法によって CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 を合成した。生成物は XRD (RIGAKU, GeigerFlex RAD-2X, $\text{CuK}\alpha = 0.15418 \text{ nm}$, step = 0.2 degree, $2\theta = 20 \sim 60$ degree) によって同定した。生成物の粒子形態は TEM (Hitachi, HF-2200TU, 加速電圧 200 kV) で観察した。

3 結果及び考察

吸引ろ過によって回収し、0.01 M-HCl、蒸留水によって洗浄した $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 白色沈殿の XRF 分析と、乳酸チタン錯体の ICP 分析の結果を Table 1 に示した。 Cl^- , SO_4^{2-} イオンの除去率はそれぞれ 98.9, 92.9% と高く、さらに Ti の回収率は TiCl_4 を出

Table 1 Removal ratios of Cl^- and SO_4^{2-} and Ti yield from TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$.

starting material of Ti	Cl^- or SO_4^{2-} removal ratio / mol%	Ti yield / mol%
TiCl_4	98.9	85.7
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	92.9	86.7

発物質とした場合には85.7%, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 出発物質とした場合には86.7%とこちらも高収率で得ることができた。これら不純物イオンの除去率とチタン収率の結果より, TiCl_4 がより出発物質として適していると考え, 後の実験は TiCl_4 を出発物質とした。不純物イオンをほぼ完全に除去することができたことから, 本新規水溶性チタン錯体作製ルートで得られた乳酸チタン錯体溶液中の原子組成は, 従来の金属チタン粉末より作製した乳酸チタン錯体溶液の原子組成とほぼ一致しており, この乳酸錯体の構造は既報の通り $[\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_3]^{2-}$ (Fig.2) のようになっていると推定される¹⁵⁾。また, 作製した乳酸チタン錯体溶液は6ヶ月以上沈殿物を生じず, 非常に安定であったことから, TiCl_4 及び $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を出発物質とした新規水溶性チタン錯体作製ルートの開発に成功したといえる。623 K で焼して得られた CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 前駆体の TG-DTA 測定の結果を Fig.3 に示した。どの前駆体も 873 K 付近に大きな重量減少と発熱ピークが確認できたことから, 873 K 程度で目的物が結晶化するのである。873~1273 K-5 h 加熱によって得られた生成物の XRD パターンを Fig.4 (a)-(c) に示した。Fig.4 (a) より, 溶液法では 873 K から目的物質である CaTiO_3 のみを得ることに成功した。比較用の固相法では 873 K では原料の CaCO_3 とアナターゼ型 TiO_2 が未反応のまま大部分残留していた。1073 K から徐々に CaTiO_3 が生成しているが, 最終的に 1273 K の加熱でも副生成物としてルチル型 TiO_2 が確認でき, 純粋な CaTiO_3 を得ることができなかった。Fig.3 (b) では, 溶液法では CaTiO_3 と同様に 873 K から純粋な SrTiO_3 の合成に成功している。それに対して固相法では純粋な SrTiO_3 の合成には 1273 K での加熱を必要とした。Fig.3 (c) でもこれまでも同様に, 溶液法では 873 K から BaTiO_3 を得られているのに対して, 固相法では 1273 K の高温加熱でなければ純粋な BaTiO_3 を得ることができなかった。また, 溶液法によって合成された CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 には Na_2CO_3 や $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ といったナトリウム化合物の副生成物の生成は見られなかったことから, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ を洗浄した際に Na^+ イオンを完全に除去することができたといえる。これらの結果より, 溶液法では, 乳酸チタン錯体溶液中でチタンイオンとアルカリ土類金属イオンとが原子レベルで均一に混合されていたため,

Fig.2 structure of titanium lactate complex.

Fig.3 TG-DTA curves of (a) CaTiO_3 , (b) SrTiO_3 , and (c) BaTiO_3 precursors obtained by calcining at 623 K from lactato titanium complex.

Fig.4 XRD patterns of (a) CaTiO_3 , (b) SrTiO_3 , and (c) BaTiO_3 prepared by the solution method from the lactato titanium complex (i ~ iii) and the solid-state method (iv ~ vi) and heated at each temperature. L: solution method, S: solid-state method.

原料粉末を粉碎・混合する固相法よりも400 Kも低温で目的物を合成できたと考えられる。溶液法、固相法によって得られた各試料の二次電子像を透過型電子顕微鏡のスキャンモードで観察した結果をFig.5 (a)–(f)に示した。溶液法で得られた CaTiO_3 は一次粒子径が50 nm程度であるのに対して(Fig.5 (a)), 固相法によって得られた CaTiO_3 は300 nmと粗大な粒子であった(Fig.5 (d))。同様に溶液法によって得られた SrTiO_3 と BaTiO_3 の粒子サイズはそれぞれ一次粒子径が30 nm程度と非常に微細な粒子であった。一方、固相法で得られた SrTiO_3 と BaTiO_3 の粒子サイズはそれぞれ60 nmと200 nmと溶液法で得られた試料よりも大きな粒子径であった。溶液法では873 K, 固相法では1273 Kと400 Kもの大きな合成温度の差によって、このような粒子サイズの違いに繋がったと考えられる。溶液法、固相法で得られた各試料の結晶子サイズをシェラーの式より算出し比較した結果をTable 2に示した。溶液法873 Kで得られた CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 の結晶子サイズはそれぞれ36.4 nm ($2\theta = 33.0^\circ$, $hkl = 111$), 36.3 nm ($2\theta = 32.3^\circ$, $hkl = 110$), 32.7 nm ($2\theta = 31.4^\circ$, $hkl = 101$)となり, Fig.5の二次電子像に見られる一次粒子径とよく一致していることから, Fig.5の一次粒子はほぼ単結晶であり, 873 Kという低温で非常に結晶性の高い微粒子が得られているといえる。一方, 固相法1273 Kで得られた CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 の結晶子サイズはそれぞれ111.3 nm, 64.2 nm, 53.4 nmと観察された一次粒子径との差が大きく, 1273 Kと高温で加熱しているにもかかわらず結晶性はあまり高いものは得られなかった。このように原料金属イオンを均一に混合することで, 合成温度の低下のみでなく生成物の高品質化にも繋がる事が確認された。

4 結 論

本研究では、従来は高価な金属チタン粉末から作製されていた水溶性チタン錯体を、より安価な TiCl_4 や $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を出発物質として作製した。Tiを85%と高収率で回収し, Cl^- を99%除去することができた。これは金属チタン粉末から作製された水溶性チタン錯体とほぼ同一の原子組成を実現し, かつ6ヶ月以上安定な錯体溶液を得られたことから, 新規水溶性チタン錯体作製ルートの開発に成功したといえる。また, 本作製ルートによって作製した乳酸チタン錯体は, 従来の作製ルートで得られた乳酸チタン錯体と同様に CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 などのチタン系複合酸化物の合成において, 固相法よりも合成温度を400 Kと大きく低減することができ, さらに高結晶の微粒子合成に有効なチタン原料である。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「融合マテリアル」(No. 2206)および東海大学総研プロジェクト研究によって助成を受けたものである。

文 献

- 1) L. Skubal, N. Meshkov, and M. Vogt: "Detection and

Fig.5 Secondary electron images of (a) CaTiO₃, (b) SrTiO₃, and (c) BaTiO₃ prepared by the solution method heated at 873 K for 5 h of the lactato titanium complex, (d) CaTiO₃, (e) SrTiO₃, and (f) BaTiO₃ prepared by the solid-state method and heated at 1273 K for 5 h.

Table 2 Crystalline sizes of CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃ samples prepared by solution method.

Temp. / K	Solution method			Solid state method		
	CaTiO ₃	SrTiO ₃	BaTiO ₃	CaTiO ₃	SrTiO ₃	BaTiO ₃
873	36.4	36.3	32.4	—	—	—
1073	46.3	53.5	46.1	—	—	—
1273	80.4	64.2	80.1	111.3	64.2	53.4

identification of gaseous organics using a TiO₂ sensor", J. Photochem. Photobiol. A, **148**(2002)103-108.

2) O. Varghese, D. Gong, M. Paulose, et al.: "Hydrogen sensing using titania nanotubes", Sensors and Actuators B, **93**(2003) 338-344.

3) A. Fujishima and K. Honda: "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, **38**(1972)37-

- 38.
- 4) H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, et al.: "Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO_2 and WO_3 photocatalysts", *Chem. Phys. Lett.*, **457**(2008)202-205.
- 5) H. Kim and Y. Han: "Sintering of nanocrystalline BaTiO_3 ", *Ceram. Int.*, **30**(2004)1719-1723.
- 6) H. Pant, M. Patra, A. Verma, et al.: "Study of the dielectric properties of barium titanate-polymer composites", *Acta Mater.*, **54**(2006)3163-3169.
- 7) V. Vinothini, P. Singh, and M. Balasubramanian: "Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method", *Ceram. Int.*, **32**(2006)99-103.
- 8) H. Potdar, S. Deshpande, and A. Date: "Chemical coprecipitation of mixed (Ba + Ti) oxalates precursor leading to BaTiO_3 powders", *Mater. Chem. Phys.*, **58**(1999)121-127.
- 9) H. Potdar, S. Deshpande, A. Deshpande, et al.: "Simplified chemical route for the synthesis of barium titanyl oxalate (BTO)", *Inter. J. Inorg. Mater.*, **3**(2001)613-623.
- 10) P. Yu, B. Cui, and Q. Shi: "Preparation and characterization of BaTiO_3 powders and ceramics by sol-gel process using oleic acid as surfactant", *Mater. Sci. Eng. A*, **473**(2008)34-41.
- 11) W. Li, Z. Xu, R. Chu, et al.: "Structure and electrical properties of BaTiO_3 prepared by sol-gel process", *J. Alloys Comp.*, **482**(2009)137-140.
- 12) M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, et al.: "Structure and Stability of Water Soluble $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorg. Chem.*, **40**(2001)891-894.
- 13) M. Kakihana, K. Tomita, V. Petrykin, et al.: "Chelating of Titanium by Lactic Acid in the Water-Soluble Diammonium Tris (2-hydroxypropionato) titanate(IV)", *Inorg. Chem.*, **43**(2004)4546-4548.
- 14) K. Tomita and M. Kakihana: "Synthesis of SrTiO_3 from aqueous solution using lactate titanium complex", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**(2003)377-380.
- 15) K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, et al.: "A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **118**(2006)2438-2441.
- 16) M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita, et al.: "New water-soluble complexes of titanium with amino acids and their application for synthesis of TiO_2 nanoparticles", *J. Ceram. Soc. Japan*, **116**(2008)578-583.
- 17) M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin, et al.: "Hydrothermal synthesis of nanosized titania photocatalysts using novel water-soluble titanium complexes", *Solid State Phenom.*, **124-126**(2006)723-170.
- 18) M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, et al.: "One-Step Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ Nanoparticles from a Water-Soluble Titanium Complex", *Chem. Mater.*, **19**(2007)5373-5376.
- 19) Y. Morishima, M. Kobayashi, V. Petrykin, et al.: "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of brookite nanoparticles from a water-soluble titanium complex and their photocatalytic activity", *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**(2007)826-830.
- 20) M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, et al.: "Morphology control of rutile nanoparticles in a hydrothermal synthesis from water-soluble titanium complex aqueous solution", *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**(2007)835-839.
- 21) K. Tomita, M. Kobayashi, V. Petrykin, et al.: "Hydrothermal synthesis of TiO_2 nano-particles using novel water-soluble titanium complexes", *J. Mater. Sci.*, **43**(2008)2217-2221.
- 22) M. Kakihana, M. Kobayashi, V. Petrykin, et al.: "Selective synthesis of nanocrystalline TiO_2 polymorphs from new water-soluble titanium complexes", *Acta Cryst. A*, **64**(2008)C20.
- 23) K. Yamamoto, K. Tomita, K. Fujita, et al.: "Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ using glycolato titanium complex and post-synthetic hydrothermal crystal growth of $\text{TiO}_2(\text{B})$ ", *J. Cryst. Growth*, **311**(2008)619-622.
- 24) M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, et al.: "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Whisker-Like Rutile-Type Titanium Dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **2**(2009)S21-S26.
- 25) Y. Morishima, M. Kobayashi, V. Petrykin, et al.: "Hydrothermal synthesis of Brookite type TiO_2 photocatalysts using a water-soluble Ti-complex coordinated by ethylenediaminetetraacetic acid", *J. Ceram. Soc. Japan*, **117**(2009)320-325.
- 26) K. Yamamoto, H. Shimoita, K. Tomita, et al.: "Photocatalytic activity of nanocrystalline $\text{TiO}_2(\text{B})$ synthesized from titanium glycolate complex by hydrothermal method", *J. Ceram. Soc. Japan*, **117**(2009)347-350.
- 27) K. Tomita, K. Yamamoto, K. Fujita, et al.: "Photocatalytic Patterning using Nano-Colloidal Anatase in Aqueous Solution Process", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **34**(2009)279-281.
- 28) M. Kakihana, M. Kobayashi, V. Petrykin, et al.: "Selective Synthesis of TiO_2 Polymorphs by Hydrothermal Method using New Water-Soluble Titanium Complexes", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **56**(2009)188-193.
- 29) M. Kakihana, M. Kobayashi, K. Tomita, et al.: "Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processes", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **83**(2010)1285-1308.
- 30) M. Tada, K. Tomita, V. Petrykin, et al.: "Preparation and characterization of citratoperoxotitanate barium compound for BaTiO_3 synthesis", *Solid State Ionics*, **151**(2002)293-297.
- 31) M. Tada, Y. Yamashita, V. Petrykin, et al.: "A New Water-Soluble Ammonium Citratoperoxotitanate as an Environmentally Beneficial Precursor for TiO_2 Thin Films and $\text{RuO}_2/\text{BaTi}_4\text{O}_9$ Photocatalysts", *Chem. Mater.*, **14**(2002)2845-2846.
- 32) K. Ueda, K. Tomita, K. Fujita, et al.: "Low Temperature

Synthesis of Tunnel Structure $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ using Citratoperoxotitanic acid tetrameric Complex", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **33** (2008)1321-1324.

33) K. Ueda, K. Tomita, K. Fujita, et al.: "Synthesis of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ Ferroelectrics by Solution Method with H_3BO_3 as a Flux", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **56**(2009)183-187.