

## Struktur Kristal Serbuk Betaine Phosphate pada Temperatur 30°C dan 120°C

T.Yuliadi<sup>1)</sup>, A.Purwanto<sup>1,2)</sup>, A.Fajar<sup>2)</sup>, E. Yulianti<sup>2)</sup>

- 1) Program Studi Materials Science, Program Pascasarjana Universitas Indonesia
- 2) Pusat Penelitian dan Pengembangan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Bahan, Badan Tenaga Nuklir Nasional, Serpong

T.Yuliadi, A.Purwanto, A.Fajar, E. Yulianti. Struktur Kristal Serbuk Betaine Phosphate pada Temperatur 30 °C dan 120 °C. Jurnal Ilmu dan Rekayasa Material. Agustus 1999; 1(2): 48-55

### Abstrak

Kristal tunggal betaine phosphate disintesis dengan metode *solution growth*. Kristal berukuran terbesar digerus sehingga menjadi bubuk untuk pengukuran difraksi sinar-X, bercuplikan bubuk. Data difraksi sinar-X dianalisis dengan menggunakan perangkat lunak GSAS untuk mendapatkan informasi mengenai struktur kristal. Struktur kristal digambar dengan ORTEP (bagian dari GSAS). Hasilnya, pada temperatur 30°C dan 120°C, Betaine Phosphate mempunyai sistem kristal monoklinik dan masing-masing memiliki grup ruang P21/C dan P21/m dengan  $a=11,051(1) \text{ \AA}$ ,  $b=7,840(2) \text{ \AA}$ ,  $c=12,918(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta=119,590(12) \text{ \AA}$ , dan  $a=11,099(1) \text{ \AA}$ ,  $b=7,894(1) \text{ \AA}$ ,  $c=6,535(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=119,783(12) \text{ \AA}$ .

### Abstract

Single crystalline betaine phosphates have been synthesized by the solution growth method. The biggest size of the crystals were ground for X-ray diffraction measurement of the powder sample. The diffraction data were analyzed using GSAS software resulting refined crystal structural parameters. Crystal structures were drawn with ORTEP. The results were that at temperature 30°C and 120°C betaine phosphate crystallizes in monoclinic P21/C and P21/m with  $a=11.051(1) \text{ \AA}$ ,  $b=7.840(2) \text{ \AA}$ ,  $c=12.918(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta=119.590(12) \text{ \AA}$ , and  $a=11.099(1) \text{ \AA}$ ,  $b=7.894(1) \text{ \AA}$ ,  $c=6.535(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=119.783(12) \text{ \AA}$ , respectively.

### Pendahuluan

Betaine phosphate,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}_2\text{PO}_4$  (disingkat BP), adalah hasil campuran dari asam amino dan senyawa inorganik yang memiliki sifat antiferroelektrik<sup>1</sup>. Kelompok antiferro - elektrik lain yang

paling terkenal adalah, "triglycine sulfate",  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (TGS) yang banyak digunakan sebagai detektor infra merah.

Kristal BP memiliki sistem kristal monoklinik dan tiga struktur transisi fasa yaitu pada  $T_{c1}=92^\circ\text{C}$  dari fasa

paraelektrik (fasa I) ke antiferrodistori (fasa II) dan transisi fasa antiferroelektrik (fasa III dan fasa IV) pada  $T_{c2} = -187^{\circ}\text{C}$  dan  $T_{c3} = -192^{\circ}\text{C}$ . Pada fasa I besar parameter kisi adalah dua kali pada  $T_{c1}$  dalam arah-c dan dalam arah-a pada  $T_{c2}$  menjadi dua kali. Dibandingkan pada temperatur tinggi, BP memiliki grup ruang  $P2_1/m$  dengan 2 satuan formula per sel satuan ( $Z=2$ ), berubah menjadi  $P2_1/c$  dengan  $Z=4$ , dibawah  $T_{c1}$ . Fasa IV memiliki grup ruang  $P2_1/c$  dengan  $Z=8$ <sup>2,3</sup>. Fasa III belum cukup untuk dimengerti karena keadaan simetrinya<sup>4</sup>. Dari data serbuk intensitas difraksi sinar-X telah didapatkan parameter atom, struktur profil yang diperhalus dan didapatkan pula temperatur transisi fasa I dengan menggunakan "Differential Scanning Calorimetry"<sup>5</sup>.

Dalam makalah ini dibuktikan bahwa BP mempunyai grup ruang  $P2_1/c$  untuk temperatur rendah (dibawah temperatur kamar),  $P2_1/m$  untuk temperatur tinggi (diatas temperatur kamar) yang diikuti dengan "cell doubling" kearah-c. Telah diperoleh juga gambar struktur kristal dalam bentuk ikatan kimia. Atom-atom H tidak ditampilkan karena sinar-X tidak sensitif terhadap atom ringan seperti atom H.

## Metode Percobaan

### 1. Pertumbuhan Kristal Tunggal

Larutan betaine phosphate dihasilkan dari larutan encer betaine ( $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}$  (berat molekul 117,15) dan asam phosphate  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (berat molekul 98,00), perbandingan molar  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} : \text{H}_3\text{PO}_4$  adalah 1:1, 2,5:1, 2,75:1, 3:1. Kemurnian unsur dasar di atas 98%. Larutan diaduk dengan pengaduk magnetik pada temperatur 60-70 $^{\circ}\text{C}$  dan ditambahkan air suling hingga terjadi kondisi larutan jenuh yang diinginkan. Larutan BP diuapkan pada temperatur 40-43,5 $^{\circ}\text{C}$  di dalam

incubator Binder KB53 (tersedia di BATAN) dengan fluktuasi temperatur 0,1 $^{\circ}\text{C}$ . Untuk larutan dengan perbandingan molar 1:1 tidak terjadi kristalisasi, tetapi untuk larutan lain, dalam sehari beberapa kristal BP muncul. Kristal-kristal yang baik dipisahkan untuk dijaikan benih pertumbuhan kristal selanjutnya. Larutan berikutnya diubah dengan penambahan air suling dan larutan diluluhkan dengan filter yang mana nanti benih-benih BP akan terjadi rekristalisasi. Kristal tunggal BP tumbuh melalui penguapan yang lambat dari larutan encer dengan benih-benih kristal yang disaring dan terdiri dari variasi ukuran yang berbeda-beda. Ukuran yang terbesar yang telah didapat mencapai 1x1x1 cm<sup>3</sup>. Hasil material BP tersebut kemudian digerus menjadi bubuk untuk digunakan sebagai pengujian karakterisasi.

### 2. Pengukuran Difraksi sinar-X

Pola difraksi BP diukur dengan menggunakan "Shimadzu XD-610 X-ray Diffractometer" dengan target Co dengan panjang gelombang 1,7889 Å yang tersedia di Badan Tenaga Nuklir Nasional, Serpong. Data yang diperoleh, sudut difraksi  $2\theta$  range 8 $^{\circ}$  hingga 50 $^{\circ}$  dengan lebar step 0,05 $^{\circ}$  dan tiap langkah 4 detik. Hasil pengukuran yang dipakai, pada temperatur 30 $^{\circ}\text{C}$  dan 120 $^{\circ}\text{C}$  untuk dianalisa. Data difraksi dianalisa dengan software GSAS yang dikembangkan oleh ilmuwan dari Los Alamos National Laboratory di Amerika Serikat.

## Hasil dan Diskusi

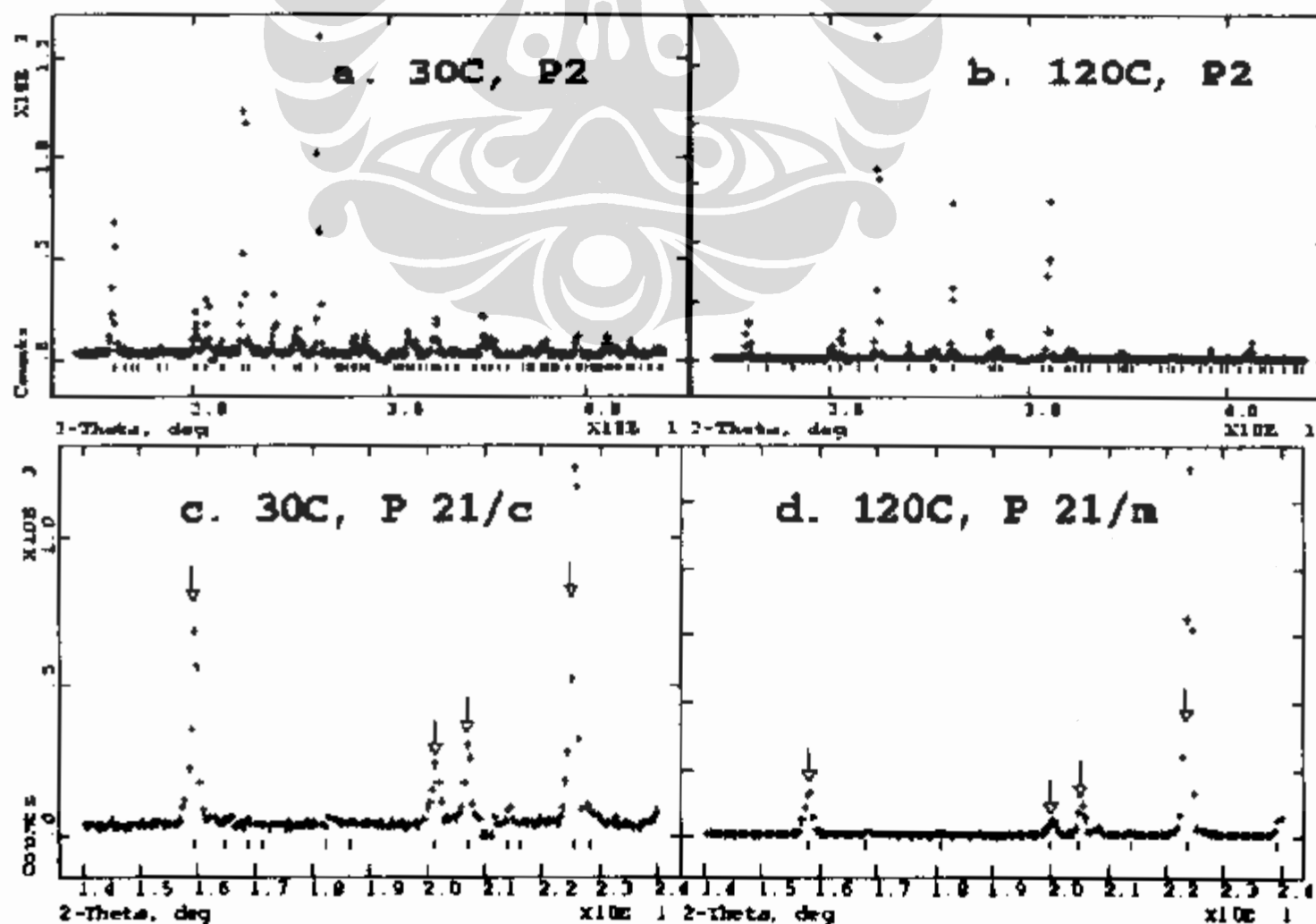
Analisis data difraksi sinar-X pada temperatur 30 $^{\circ}\text{C}$  dan 120 $^{\circ}\text{C}$  dengan menggunakan software GSAS. Tahap pertama, dengan sistem kristal monoklinik grup ruang P2 dicoba untuk memberi indeks setiap puncak yang muncul pada data. Pemberian indeks, hasil ditampilkan

dalam bentuk gambar (1a) dan (1b), terlihat pada gambar tersebut bahwa semua puncak terindeks kearah satu puncak kecil. Langkah selanjutnya didapatkan empat ( $hkl$ ) pada masing-masing  $T=30^{\circ}\text{C}$  dan  $T=120^{\circ}\text{C}$ , (lihat tabel 1 dan gambar (1c), (1d) ), untuk mendapatkan parameter kisi, yaitu  $a$ ,  $b$ ,  $c$  dan  $\beta$ . Parameter kisi pada arah- $c$  menunjukkan untuk,  $T=30^{\circ}\text{C}$  adalah dua kali daripada  $T=120^{\circ}\text{C}$ . Pada sudut hamburan  $2\theta$  disekitar  $20.70-21.00^{\circ}$  dan  $29.45-30.00^{\circ}$  tampak puncak, puncak tersebut diperkirakan muncul karena pengotor dan tidak teridentifikasi, karena hanya satu puncak kecil, puncak tersebut dikeluarkan dari proses analisa struktur.

Grup ruang P2 digunakan hanya untuk menentukan sistem kristal dan parameter kisinya. Untuk penentuan grup ruang, kondisi refleksinya harus diperhati

kan. Refleksi berdasarkan grup ruang P2 mempunyai puncak muncul dari data. Pengamatan dari daftar refleksi untuk data  $30^{\circ}\text{C}$  menunjukkan adanya refleksi  $l=2n$  untuk ( $h0l$ ) dan ( $00l$ ) serta kondisi refleksi  $k=2n$  untuk ( $0k0$ ). Hal ini menunjukkan bahwa grup ruangnya adalah P21/c dengan  $b$  sumbu unik. Untuk data  $120^{\circ}\text{C}$ , diperoleh kondisi refleksi  $k=2n$  untuk ( $0k0$ ) yang menunjukkan bahwa grup ruangnya adalah P21/m dengan  $b$  sumbu unik<sup>6</sup>.

Gambar (2) pada temperatur berbeda masing-masing memperlihatkan bentuk gambar yang telah diperbaiki, disana terlihat pada gambar (2b), (2d), (2f), (2h), memiliki parameter kisi  $c$  ganda dan terlihat tanda puncak yang lebih banyak dibandingkan dengan tunggal, ini dimungkinkan karena dengan mengacu Pada hukum.



Gambar 1. Bagian dari pola difraksi yang menunjukkan pemberian indeks berdasarkan temperatur dan grup ruang : a)  $30^{\circ}\text{C}$ , P2; b)  $120^{\circ}\text{C}$ , P2; c)  $30^{\circ}\text{C}$ , P21/c dan d)  $120^{\circ}\text{C}$ , P21/m. Tanda plus kecil menunjukkan data pengamatan. Pemberian indeks ditunjukkan dengan garis vertikal kecil dibagian bawah dari masing-masing gambar. Puncak dengan tanda panah digunakan untuk menentukan parameter kisi.

Tabel 1. Indeks ( $hkl$ ) dan harga sudut hamburan  $2\theta$  ( $^\circ$ ) pada gambar (1c) dan (1d), yang bertanda panah untuk menentukan parameter kisi.

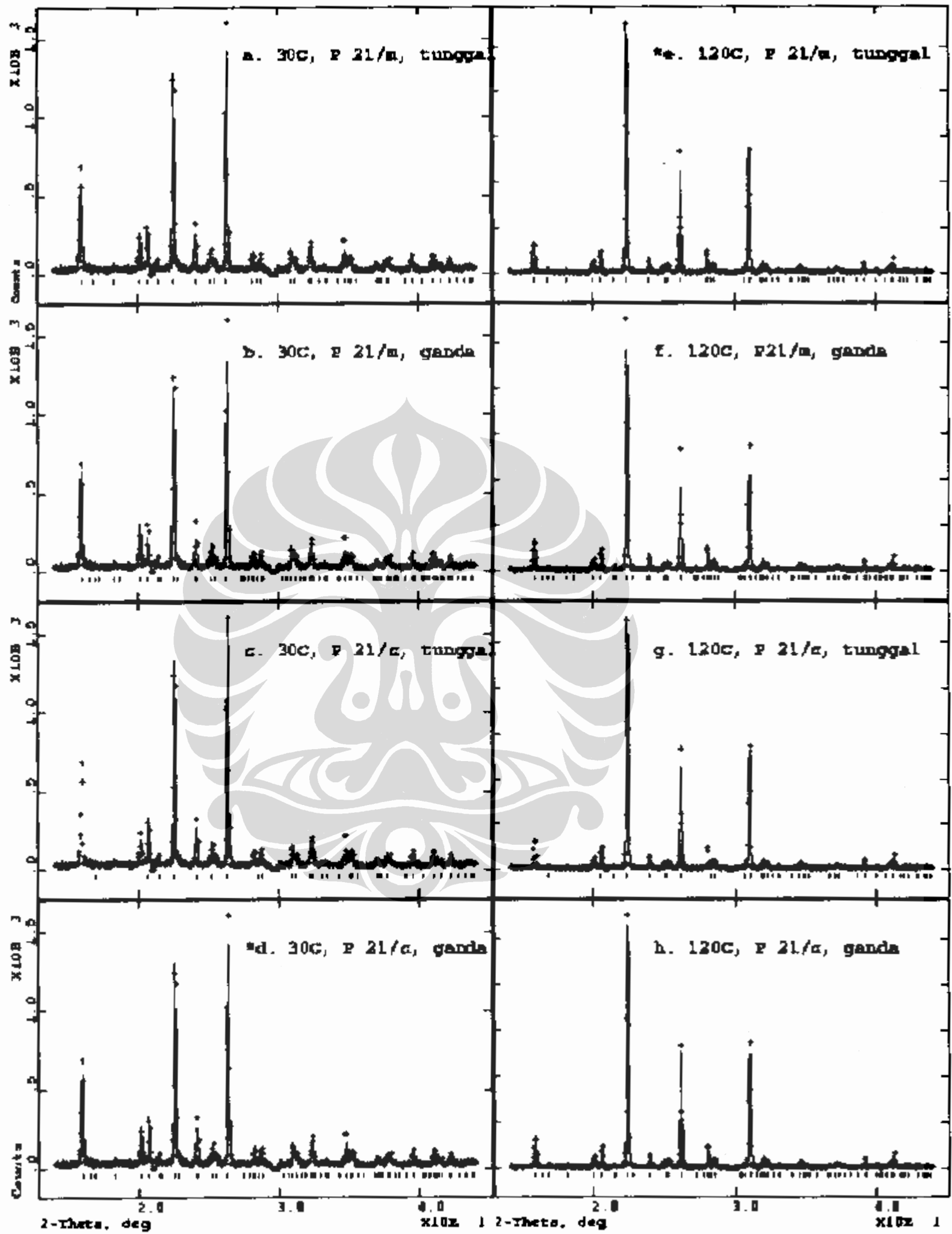
T ( $^\circ$ C)	( $hkl$ )	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Parameter Kisi
30	0 1 1	15,995	$a= 11,051\text{\AA}$
	2 0 -2	20,194	$b= 7,840\text{\AA}$
	1 1 -2	20,740	$c= 12,919\text{\AA}$ $\beta=119,590^\circ$ $V=973,300\text{\AA}^3$
	0 1 2	22,594	
120	1 0 -1	15,823	$a= 11,099\text{\AA}$
	2 0 -1	20,036	$b= 7,894\text{\AA}$
	1 1 -1	20,539	$c= 6,535\text{\AA}$ $\beta=119,782^\circ$ $V=496,950\text{\AA}^3$
	0 1 1	22,395	

Tabel 2. Kondisi pada beberapa grup ruang yang berbeda untuk cuplikan dengan temperatur  $30^\circ\text{C}$  dan  $120^\circ\text{C}$  seperti terlihat pada gambar 2.

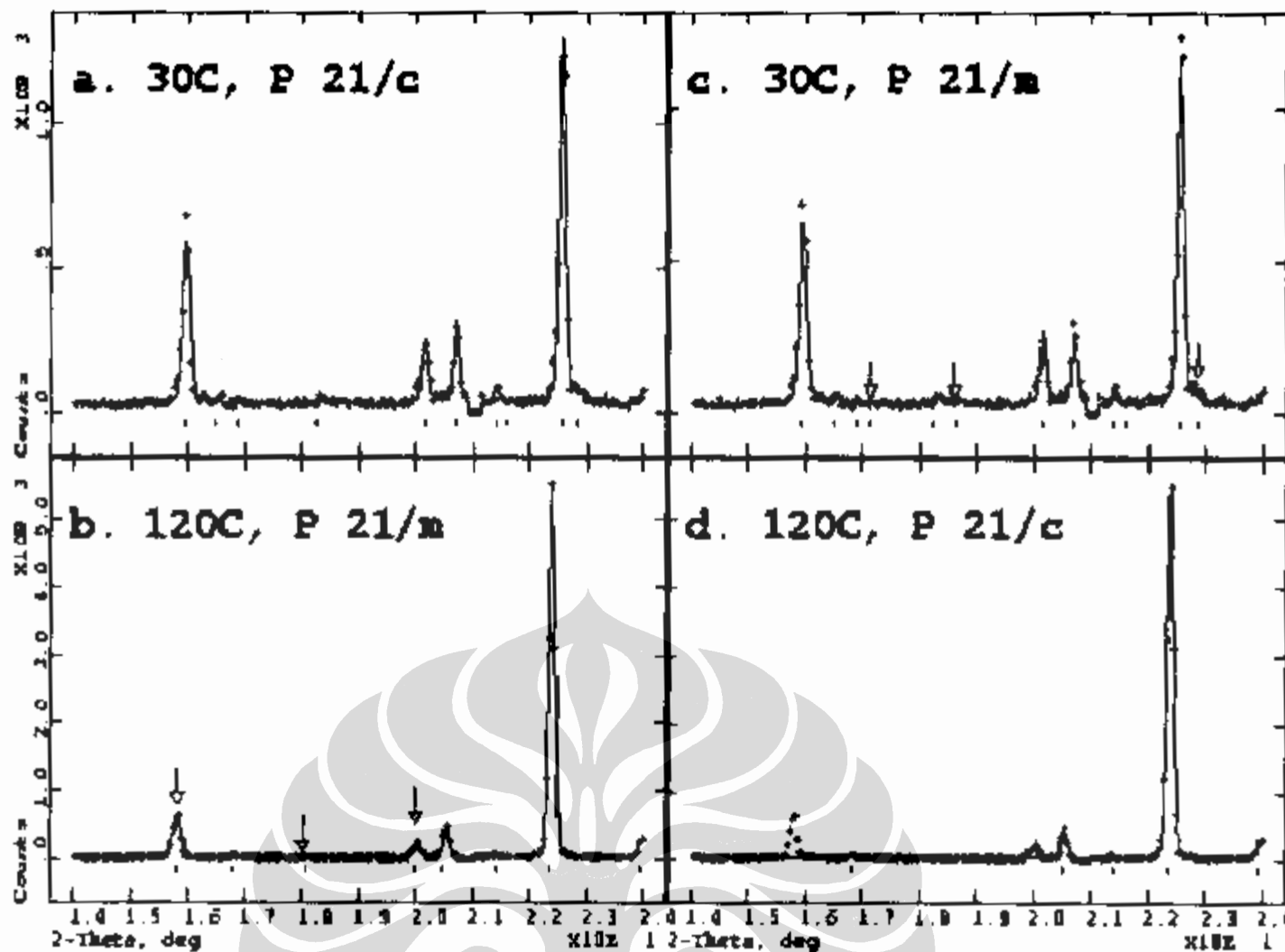
T ( $^\circ$ C)	( $h0l$ ) (timbul/hilang)	$2\theta$ ( $^\circ$ )
30 (dari $P2_1/c$ ke $P2_1/m$ )	1 0 -1 (timbul)	10,058
	1 0 1 (timbul)	17,185
	2 0 -1 (timbul)	18,685
120 (dari $P2_1/m$ ke $P2_1/c$ )	1 0 -1 (hilang)	15,823
	0 0 1 (hilang)	18,148
	2 0 1 (hilang)	20,036

Tabel 3. Parameter struktur kristal hasil refinement untuk serbuk betaine phosphate, atom H tidak ditampilkan, karena atom tersebut posisinya tidak dapat ditentukan dengan akurat melalui difraksi sinar-X bercuplikkan serbuk.

Atom	30 $^\circ$ C	Monoklinik		120 $^\circ$ C	Monoklinik	
	X	Y	Z	X	Y	Z
C1	0,755	0,694	0,088	0,665	0,235	0,918
C2	0,789	0,152	0,379	0,588	0,305	0,376
C3	0,515	0,663	0,303	0,718	0,248	0,766
C4	0,579	0,265	0,331	0,881	0,192	0,639
C5	0,857	0,387	0,418	0,957	0,164	0,702
O1	-0,027	0,291	0,361	0,096	0,190	0,971
O2	0,969	0,264	0,232	0,967	0,358	0,401
O3	0,274	0,215	0,295	0,223	0,095	0,479
O4	0,679	0,252	0,642	0,461	0,129	0,757
O5	0,198	0,307	0,459	0,120	0,144	-0,230
O6	0,372	0,459	0,387	0,286	0,328	0,697
P	0,398	0,259	0,430	0,411	0,353	0,980
N	0,659	0,297	0,275	0,651	0,402	0,607
Parameter Kisi						
a ( $\text{\AA}$ )				11,099(07)		
b ( $\text{\AA}$ )				7,894(05)		
c ( $\text{\AA}$ )				6,535(09)		
$\beta$ ( $^\circ$ )				119,783(12)		
wRp(%)				0,209		
Rp(%)				0,142		
$\chi^2$				4,869		



Gambar 2. Merupakan hasil model difraksi sinar-x pengamatan dan perhitungan, tanda plus kecil menunjukan data pengamatan sedangkan hasil perhitungan dengan garis penuh. Gambar-gambar diatas untuk memperbandingkan keadaan tanda puncak, jika dari keadaan yang sebenarnya diubah grup ruang, parameter kisi pada arah-c atau kedua-duanya sekaligus. Tanda \*menunjukkan keadaan terbaik.



Gambar 3. Bagian dari difraktogram sinar-X untuk suhu dan grup ruang a) 30°C, P2<sub>1</sub>/c; b) 120°C, P2<sub>1</sub>/m; c) 30°C, P2<sub>1</sub>/m; d) 120°C, P2<sub>1</sub>/c. Tanda plus kecil menunjukkan data pengamatan sedangkan hasil perhitungan dengan garis penuh. Pada gambar 3c terlihat puncak kecil muncul (diberi tanda panah) disekitar sudut hamburan  $2\theta \approx 22,84^\circ$ . Pada gambar 3d, tanda refleksi bertanda panah pada gambar 3b, tidak muncul karena grup ruang berbeda dan dua tanda panah pada gambar 3c, menunjukkan munculnya tanda refleksi pada grup ruang yang berbeda.

Bragg<sup>7</sup>, dengan bertambah besarnya volume sel satuan (parameter kisi  $c$  menjadi ganda), maka jarak antara dua bidang makin besar, lalu kemungkinan muncul ( $hkl$ ) baru makin besar, ini akan mengakibatkan grup ruang berubah pula.

Grup ruang P2<sub>1</sub>/c dan P2<sub>1</sub>/m (keduanya dengan  $b$  sumbu unik) memiliki ketentuan-ketentuan refleksi berbeda<sup>6</sup>. Grup ruang P2<sub>1</sub>/c tidak diperbolehkan harga  $l$  ganjil untuk ( $h0l$ ), sedangkan P2<sub>1</sub>/m diperbolehkan, ini akan mengakibatkan, bila P2<sub>1</sub>/c diubah menjadi P2<sub>1</sub>/m akan timbul tambahan tanda puncak baru dan sebaliknya bila P2<sub>1</sub>/m diubah menjadi P2<sub>1</sub>/c akan mengakibatkan berkurang tanda puncak, dapat dilihat pada gambar (2) dan lebih jelasnya dilihat tabel 2 dan gambar (3).

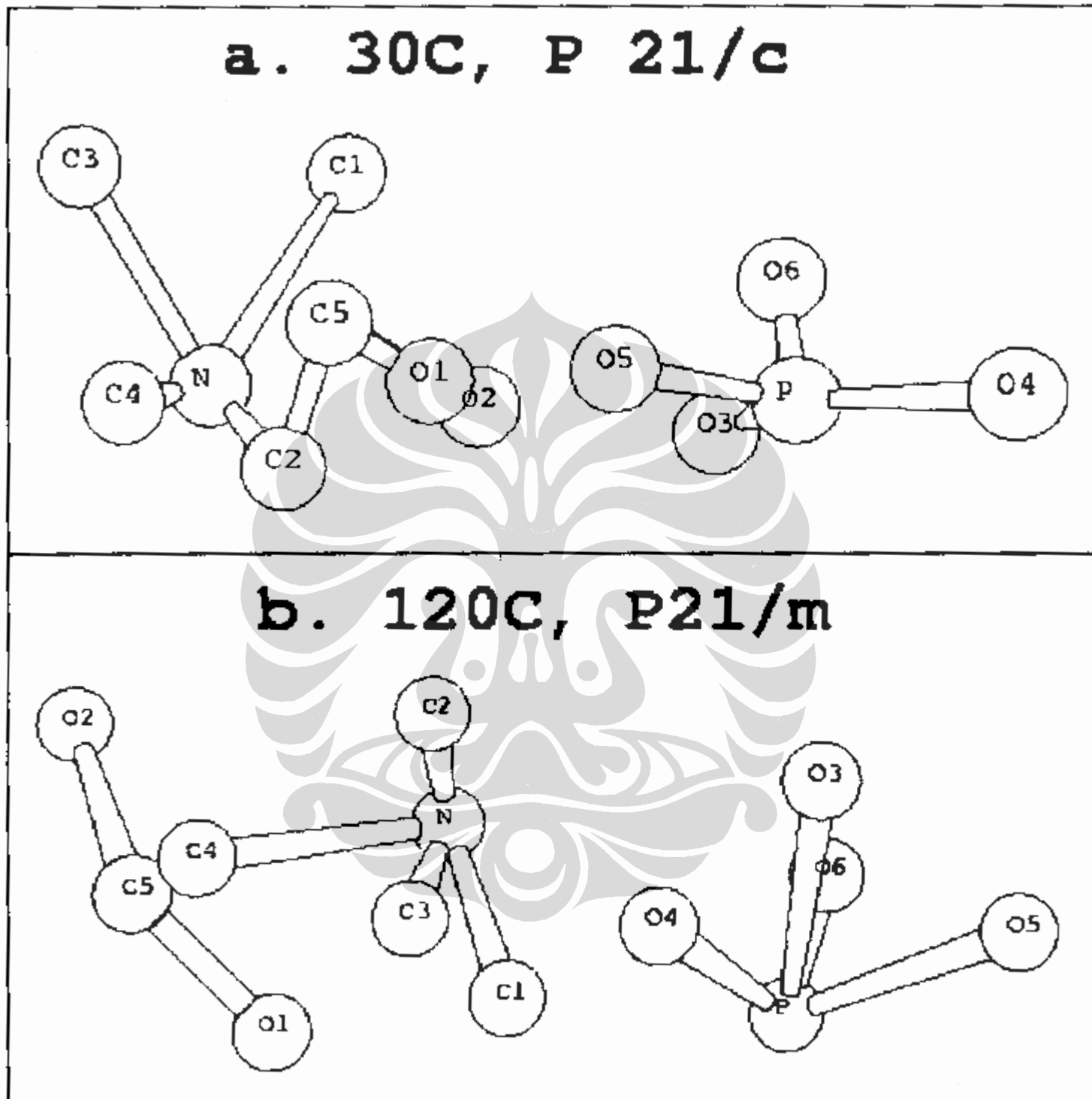
Gambar (3) pada  $T=30^\circ\text{C}$  dan  $T=120^\circ\text{C}$  yang memiliki grup ruang P2<sub>1</sub>/c dan P2<sub>1</sub>/m (yang sebenarnya, yaitu gambar (3a) dan (3b)) ternyata pada  $T=30^\circ\text{C}$  memiliki tanda puncak lebih banyak dibandingkan dengan  $T=120^\circ\text{C}$ , ini di karenakan parameter kisi  $c$  dua kalinya pada keadaan  $T=30^\circ\text{C}$  walaupun grup ruangnya dari bidang cermin  $c$  ke  $m$ , kondisi ini dapat dilihat pada gambar (2e), (2f) dan (2g). Gambar (3a) dan (3b) menambah kejelasan bahwa BP mempunyai dua grup ruang dengan ditandai dengan tumbuhnya puncak baru pada  $T=30^\circ\text{C}$ , tepatnya  $2\theta$  sekitar  $22,84^\circ$ .

Struktur kristal pada gambar (4a) dan (4b) dengan suhu yang berbeda memperlihatkan ikatan kimia BP dalam satu sel satuan. Adanya atom P dikelilingi



empat atom O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, O<sub>5</sub>, O<sub>6</sub>, dan atom N dikelilingi empat atom C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> membuktikan bahwa adanya kecocokan berdasarkan ikatan kimia, digambarkan dengan plot ORTEP<sup>2</sup>. Pada gambar (4)

atom H tidak ditampilkan, karena atom tersebut posisinya tidak dapat ditentukan dengan akurat melalui difraksi sinar-X bercuplikkan serbuk.



Gambar 4. Struktur kristal BP, didapat dari posisi atom-atom BP, dengan menggunakan plot ORTEP. Atom H tidak digambarkan karena posisi atom tersebut tidak dapat diperoleh dengan ketelitian yang baik untuk pengukuran difraksi sinar-X dari cuplikkan serbuk. (lihat tabel 3.).

### Kesimpulan

Kristal betaine phosphate, pada temperatur 30°C dan 120°C mempunyai sistem kristal monoklinik kemudian masing-masing memiliki parameter kisi, grup ruang:  $a=11,051(1)$  Å,  $b=7,840(2)$  Å,  $c=12,918(6)$  Å,  $\beta=119,590(12)$  Å, P21/c dan  $a=11,099(1)$  Å,  $b=7,894(1)$  Å,  $c=6,535(1)$  Å,

$\beta=119,783(12)$  Å, P21/m. Hasil plot ORTEP pada gambar (4) menggambarkan ikatan-ikatan kimia dan posisi-posisi atom-atom tidak ringan pada kristal BP.

### Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Imam Wahyono dan Agus Sunardi

dari Pusat Penelitian dan Pengembangan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Bahan, Badan Tenaga Nuklir Nasional, Serpong. Atas bantuannya dalam pengukuran difraksi sinar-X. Penelitian ini dibiayai sebagian dari dana No. 32/SPK/RUT/BPPT/IV/98 Kantor Menteri Negara Riset dan Teknologi Republik Indonesia.

#### Daftar Pustaka

1. J. Albers, A. Klöpperpieper, H. J. Rother, and K. H. Ehses, Antiferro - electricity in Betaine Phosphate, *Phy. Status Solidi (a)*, 1982 ;74: 553-557
2. W. Sheildkamp and J. Spilker, Struktural and Antiferroelectric Phase Transition in Betaine Phosphate,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}_3\text{PO}_4$ , *Z. Kristallo*, 1984;168: 159-171
3. K. Hara, H. Umeda, Y. Ishibashi, I. Suzuki, Exspermental Studies of Phase Transition in Betaine Phosphate, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1989; 58: 4215-4221
4. M. Iwata and Y. Ishibashi, A Phenomenological Model of Succesive Phase Transition in Betaine Phosphate, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1996;65: 2900-2903
5. A. Fajar, A. Purwanto, S. Giat, Sumardjo, B. Sugeng, E. Yulianti, *Synthesis and Characterisation of Betaine Phosphate*, Proc. Symp. Tekno 1998: 333-336
6. T. Hall, *International Tables for Crystallography*, Vol. A, p42, 4<sup>th</sup> Edition 1995
7. C.Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography: The Diffraction of X-ray by Crystals*, IUCr Oxford University Press, 1992

