SINTESIS SEMIKONDUKTOR $LaTiO_2N$ MENGGUNAKAN METODE *MOLTEN SALT* DAN UJI AKTIVITAS FOTOKATALITIK

SKRIPSI

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar Sarjana Sains (S.Si)
Program Studi Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Yogyakarta

Diajukan oleh:

ANNISA NUR WULANDARI

NIM. 22612027

PROGRAM STUDI KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA

YOGYAKARTA

2026

HALAMAN PENGESAHAN

SINTESIS SEMIKONDUKTOR $LaTiO_2N$ MENGGUNAKAN METODE *MOLTEN SALT* DAN UJI AKTIVITAS FOTOKATALITIK

SKRIPSI

Yang diajukan oleh :

ANNISA NUR WULANDARI

NIM.22612027

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Penguji Skripsi
Prodi Ilmu Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

Tanggal: 17 Juli 2026

Dewan Penguji	Tanda Tangan
1. Gani Purwiandono, S.Si., M.Sc., Ph.D.	.....
2. Salmahaminati, M.Sc., Ph.D.	.....
3. Dr. Muhammad Arsyik Kurniawan S., S.Si., M.Sc.	.....

Mengetahui,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

apt. Sriepudin, S.Si., M.Si., Ph.D.

SURAT PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama	: ANNISA NUR WULANDARI
NIM	: 22612027
Program Studi	: Kimia
Fakultas	: Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Dengan ini menyatakan bahwa skripsi dengan judul **"SINTESIS SEMIKONDUKTOR $LaTiO_2N$ MENGGUNAKAN METODE *MOLTEN SALT* DAN UJI AKTIVITAS FOTOKATALITIK"** bersifat asli dan tidak berisi material yang diterbitkan sebelumnya kecuali referensi yang digunakan di dalam skripsi. Apabila terdapat kontribusi dari penulis lain, maka penulis tersebut secara eksplisit disebutkan dalam skripsi. Apabila kemudian hasil ditemukan ketidaksesuaian pernyataan ini, maka saya bersedia dituntut dan diproses sesuai dengan ketentuan yang berlaku.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan sesungguhnya dan penuh tanggung jawab.

Yogyakarta, 17 Juli 2026



ANNISA NUR WULANDARI
NIM. 22612027

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh

Alhamdulillah, puji dan syukur selalu saya panjatkan kepada Allah SWT yang telah memberikan banyak nikmat juga rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **"Sintesis Semikonduktor $LaTiO_2N$ Menggunakan Metode *Molten Salt* Dan Uji Aktivitas Fotokatalitik"**.

Sholawat serta salam senantiasa kita sampaikan kepada tauladan kitab Nabi Muhammad *Shallallahu 'alaihi wassallam*, berkat Ia menuntun manusia dari zaman jahiliyah menuju zaman yang di ridhoi oleh-Nya.

Skripsi ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat dalam mencapai Gelar Sarjana Sains (S.Si) pada Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta. Penulis menyadari dalam penyusunan skripsi ini sepenuhnya tidak lepas dari bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih sebanyak-banyaknya kepada:

1. Allah *Subhanahu wa ta'ala* yang selalu mendengarkan doa-doa dan keluh kesah penulis serta memberikan kemudahan dan mengizinkan penulis untuk menyelesaikan penilitian dan skripsi.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Hari Purnomo, M.T., IPU., ASEAN Eng. Selaku Rektor Universitas Islam Indonesia
3. Bapak apt. Saepudin, S.Si., M.Si., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
4. Bapak Gani Purwiandono, S.Si., M.Sc., Ph.D., selaku Ketua Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia, serta dosen pembimbing yang selalu sabar membimbing, memberikan saran, mendukung, dan memotivasi penulis dalam melaksanakan penelitian hingga penyusunan skripsi.

5. Ibu dan Bapak yang berdoa demi kelancaran studi penulis dan terus mendukung penulis dalam bentuk material maupun kasih sayang yang terus menerus penulis terima.
6. Teman-teman kuliah di S1 Kimia yang juga membantu dan mendukumg penulis selama melakukan perkuliahan hingga mengerjakan skripsi.

Dalam penulisan skripsi ini, penulis menyadari masih banyak kekurangan dan kesalahan. Oleh sebab itu, apabila terdapat kekeliruan informasi dan penulisan mengharap ketulusan maf dari pembaca demi perbaikan mendatang. Semoga naskah skripsi ini dapat memberikan manfaat untuk penulis, pembaca, dan peneliti selanjutnya.

Aamiin Ya Rabbal'alamin.

Wassalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh

Yogyakarta, 30 Juni 2026



Annisa Nur Wulandari

SINTESIS SEMIKONDUKTOR $LaTiO_2N$ MENGGUNAKAN METODE *MOLTEN SALT* DAN UJI AKTIVITAS FOTOKATALITIK

INTISARI

Annisa Nur Wulandari

NIM 22612027

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis semikonduktor $LaTiO_2N$ menggunakan metode *molten salt* dengan campuran garam LiCl–KCl, menganalisis karakteristik material, serta mengevaluasi aktivitas fotoelektrokimianya. Material disintesis dari La_2O_3, TiO_2, dan Li_3N, kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, XPS, SEM, TEM, dan UV-Vis DRS. Hasil XRD menunjukkan terbentuknya fase utama $LaTiO_2N$ dengan kristalinitas yang baik, sedangkan analisis XPS mengonfirmasi keberadaan ikatan Ti–N yang menandakan keberhasilan substitusi nitrogen ke dalam struktur kristal. Pengamatan SEM dan TEM menunjukkan terbentuknya morfologi *plate-like* dengan jarak antarbidang kisi sebesar 0,64 nm pada bidang kristal (400). Analisis UV-Vis DRS menunjukkan material mampu menyerap cahaya tampak pada rentang 350–550 nm dengan nilai *band gap* sekitar 2,1 eV. Hasil uji fotoelektrokimia menunjukkan densitas arus maksimum mencapai 900 μA cm^{-2}, yang mengindikasikan kemampuan material dalam menghasilkan serta mentransfer pasangan elektron–hole secara efektif. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode *molten salt* mampu menghasilkan $LaTiO_2N$ dengan karakteristik struktur, morfologi, dan sifat optik yang mendukung peningkatan aktivitas fotoelektrokimia sehingga berpotensi sebagai material fotokatalis berbasis cahaya tampak.

Kata kunci: $LaTiO_2N$, *Molten Salt*, Fotokatalis, Fotoelektrokimia, Semikonduktor.

SYNTHESIS OF $LaTiO_2N$ SEMICONDUCTORS USING THE MOLTEN SALT METHOD AND TESTING OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

ABSTRACT

Annisa Nur Wulandari

NIM 22612027

This study aims to synthesize the $LaTiO_2N$ semiconductor using the molten salt method with a LiCl–KCl salt mixture, analyze the material's characteristics, and evaluate its photoelectrochemical activity. The material was synthesized from La_2O_3, TiO_2, and Li_3N, and then characterized using XRD, XPS, SEM, TEM, and UV-Vis DRS. The XRD results indicate the formation of the main $LaTiO_2N$ phase with good crystallinity, while XPS analysis confirms the presence of Ti–N bonds, indicating the successful substitution of nitrogen into the crystal structure. SEM and TEM observations reveal a plate-like morphology with an interplanar spacing of 0.64 nm on the (400) crystal plane. UV-Vis DRS analysis indicates that the material absorbs visible light in the 350–550 nm range with a bandgap of approximately 2.1 eV. Photoelectrochemical test results show a maximum current density of 900 μA cm^{-2}, indicating the material's ability to effectively generate and transfer electron–hole pairs. The research results demonstrate that the molten salt method can produce $LaTiO_2N$ with structural, morphological, and optical properties that support enhanced photoelectrochemical activity, making it a promising visible-light-based photocatalyst material.

Key word: $LaTiO_2N$, *Molten Salt*, Photocatalyst, Photoelectrochemistry, Semiconductor.

DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN ..... **i**

SURAT PERNYATAAN KEASLIAN ..... **ii**

KATA PENGANTAR ..... **iii**

INTISARI ..... **v**

ABSTRACT ..... **vi**

DAFTAR ISI ..... **vii**

DAFTAR GAMBAR ..... **ix**

BAB I PENDAHULUAN **1**

1.1 Latar Belakang 1

1.2 Rumusan Masalah 7

1.3 Tujuan Penelitian 7

1.4 Manfaat Penelitian 8

BAB II TINJAUAN PUSTAKA **9**

2.1 Semikonduktor dan Fotokatalisis $LaTiO_2N$ 9

2.2 Metode *Molten Salt* 12

2.3 Reaksi Fotokatalitik 15

BAB III DASAR TEORI **19**

3.1 Material $LaTiO_2N$ 19

3.1.1 Isolator 22

3.1.2 Semikonduktor 24

3.1.3 Konduktor 26

3.2 Molten Salt 29

3.3 XRD 32

3.4 XPS 34
3.5 SEM 37
3.6 Spektroskopi UV-Vis..... 41
3.7 Reaksi Fotokatalitik 43
BAB IV METODE PENELITIAN..... 45
4.1 Peralatan Penelitian..... 45
4.2 Bahan Penelitian..... 45
4.3 Prosedur Penelitian..... 45
4.3.1 Sintesis Material $LaTiO_2N$ 45
4.3.3 Pengujian Fotoelektrokimia 46
BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN 47
5.1 Analisis Pembentukan Fase dan Struktur Kristal (XRD)..... 47
5.2 Analisis X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)..... 50
5.3 Analisis Morfologi dan Struktur Mikro (SEM dan TEM) 53
5.4 Analisis Sifat Optik dan Energi Celah Pita (UV-Vis) 58
5.5 Aplikasi Reaksi Fotokatalitik..... 60
BAB VI KESIMPULAN..... 63
DAFTAR PUSTAKA..... 65
LAMPIRAN..... 72

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. 3D Perovskite 19
Gambar 2. Diagram band gap energi 29
Gambar 3. Skema komponen internal dan instrumentasi berkas elektron pada sistem Scanning Electron Microscopy (SEM) 40
Gambar 4. Reaksi Fotokatalitik water splitting 44
Gambar 5. Pola difraksi XRD $LaTiO_2N$ dengan variasi suhu 300 °C, 500 °C, dan 900 °C 47
Gambar 6. Hasil spektrum XPS $LaTiO_2N$ 50
Gambar 7. Citra SEM (a) 300 °C, (b) 500 °C, dan (c) 900 °C 53
Gambar 8. Gambar TEM dari $LaTiO_2N$ yang disintesis pada suhu 900 °C 56
Gambar 9. Panjang gelombang UV-Vis dari sampel $LaTiO_2N$ 58
Gambar 10. Tauc plot 58
Gambar 11. Kurva hubungan antara densitas arus terhadap potensial 61

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Peningkatan kebutuhan energi menjadi salah satu tantangan utama yang dihadapi dunia pada abad ke-21. Pertumbuhan jumlah penduduk, perkembangan teknologi, serta peningkatan aktivitas industri menyebabkan konsumsi energi global terus meningkat setiap tahunnya. Hingga saat ini sebagian besar kebutuhan energi masih tercukupi oleh bahan bakar fosil seperti minyak bumi, batu bara, dan gas alam. Meskipun sumber energi tersebut memiliki kerapatan energi yang tinggi dan telah digunakan pemanfaatannya secara terus-menerus menimbulkan berbagai permasalahan, baik dari sisi ketersediaan sumber daya maupun dampaknya terhadap lingkungan. Cadangan bahan bakar fosil yang terbatas menyebabkan munculnya kekhawatiran terhadap keberlanjutan pasokan energi di masa yang akan datang. Selain itu, proses pembakaran bahan bakar fosil menghasilkan emisi gas rumah kaca yang berkontribusi terhadap pemanasan global dan perubahan iklim (International Energy Agency, 2024).

Upaya mitigasi dilakukan melalui pengembangan sumber energi alternatif yang bersifat terbarukan, ramah lingkungan, dan berkelanjutan. Salah satu sumber energi yang memiliki potensi besar adalah energi matahari. Energi matahari tersedia dalam jumlah yang sangat melimpah dan dapat diperoleh hampir di seluruh wilayah dunia. Diperkirakan bahwa energi yang diterima permukaan bumi dari sinar matahari dalam waktu satu jam setara dengan kebutuhan energi global selama satu tahun. Oleh karena itu, pemanfaatan energi matahari secara efektif menjadi salah satu fokus utama dalam penelitian dan pengembangan teknologi energi terbarukan (Hisatomi & Domen, 2019).

Pemanfaatan energi matahari dapat dilakukan melalui berbagai pendekatan, salah satunya adalah konversi energi cahaya menjadi energi kimia menggunakan material semikonduktor. Teknologi ini dikenal sebagai fotokatalisis. Dalam fotokatalitik energi cahaya digunakan untuk mengaktifkan material semikonduktor sehingga mampu menghasilkan pasangan elektron dan hole yang selanjutnya

digunakan untuk menjalankan reaksi oksidasi dan reduksi pada permukaan material. Salah satu aplikasi yang banyak dikembangkan adalah reaksi pemecahan air (*water splitting*) untuk menghasilkan hidrogen. Hidrogen dianggap sebagai bahan bakar masa depan karena memiliki densitas energi yang tinggi dan hanya menghasilkan air sebagai produk samping selama proses pembakaran sehingga tidak menimbulkan emisi karbon (Wang et al., 2021).

Produksi hidrogen melalui proses fotokatalitik menjadi menarik karena dapat memanfaatkan energi matahari secara langsung tanpa memerlukan sumber energi tambahan yang berasal dari bahan bakar fosil. Pada proses ini, air digunakan sebagai bahan baku utama yang tersedia melimpah di alam. Secara teoritis, reaksi pemecahan air melibatkan dua reaksi setengah sel, yaitu reaksi reduksi proton menjadi hidrogen pada pita konduksi dan reaksi oksidasi air menjadi oksigen pada pita valensi. Agar kedua reaksi tersebut dapat berlangsung secara spontan, material semikonduktor yang digunakan harus memiliki posisi pita energi yang sesuai dengan potensial reduksi dan oksidasi air serta mampu menyerap cahaya (Domen et al., 2022).

Keberhasilan suatu sistem fotokatalitik dipengaruhi oleh jenis material semikonduktor yang digunakan. Material semikonduktor berfungsi sebagai penyerap cahaya sekaligus media transportasi muatan. Ketika foton dengan energi yang sama atau lebih besar dari energi celah pita (band gap) mengenai permukaan semikonduktor, elektron pada pita valensi akan tereksitasi menuju pita konduksi sehingga terbentuk pasangan elektron-hole. Elektron dan hole tersebut kemudian bermigrasi menuju permukaan material untuk berpartisipasi dalam reaksi redoks. Akan tetapi, pada banyak material semikonduktor, pasangan elektron-hole sering mengalami rekombinasi sebelum mencapai permukaan sehingga menurunkan efisiensi fotokatalitik secara signifikan (Maeda & Domen, 2020).

Salah satu kelompok material yang banyak diteliti untuk aplikasi fotokatalitik adalah oksida logam berbasis titanium. Material berbasis titanium memiliki stabilitas kimia yang baik, tidak mudah terkorosi, serta relatif aman terhadap lingkungan. Namun demikian, sebagian besar oksida logam memiliki nilai band gap yang cukup besar sehingga hanya mampu menyerap cahaya ultraviolet

yang jumlahnya kurang dari 5% dari total spektrum matahari yang mencapai permukaan bumi. Kondisi ini menyebabkan efisiensi pemanfaatan energi matahari menjadi rendah sehingga diperlukan strategi untuk memperluas daerah serapan cahaya hingga wilayah cahaya tampak (visible light region) (Chen et al., 2020).

Salah satu pendekatan yang banyak digunakan untuk meningkatkan kemampuan penyerapan cahaya tampak adalah modifikasi struktur elektronik melalui substitusi anion. Pada pendekatan ini, sebagian atom oksigen dalam struktur oksida digantikan oleh atom nitrogen sehingga terbentuk material oksinitrida. Substitusi tersebut menyebabkan terjadinya perubahan posisi pita valensi akibat kontribusi orbital N 2p yang memiliki energi lebih tinggi dibandingkan orbital O 2p. Akibatnya, nilai band gap material menjadi lebih kecil sehingga penyerapan cahaya dapat bergeser ke wilayah cahaya tampak (Sivula & van de Krol, 2021).

Berdasarkan berbagai material oksinitrida yang telah dikembangkan, $LaTiO_2N$ merupakan salah satu material yang menunjukkan prospek yang sangat baik untuk aplikasi fotokatalitik dan fotoelektrokimia. Material ini termasuk dalam kelompok perovskite oksinitrida yang memiliki struktur kristal stabil serta kemampuan menyerap cahaya tampak dengan baik. $LaTiO_2N$ diketahui memiliki nilai band gap sekitar 2,0–2,2 eV, jauh lebih kecil dibandingkan oksida sebelumnya. Dengan nilai band gap tersebut $LaTiO_2N$ mampu memanfaatkan sebagian besar spektrum cahaya tampak sehingga berpotensi menghasilkan aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi dibandingkan material oksida konvensional (Kasahara et al., 2021).

Selain memiliki kemampuan penyerapan cahaya yang baik, $LaTiO_2N$ juga mempunyai posisi pita energi yang sesuai untuk reaksi pemecahan air. Pita konduksinya cukup negatif untuk mereduksi proton menjadi hidrogen, sedangkan pita valensinya cukup positif untuk mengoksidasi air menjadi oksigen. Karakteristik ini menjadikan $LaTiO_2N$ sebagai salah satu kandidat material yang banyak diteliti dalam pengembangan sistem produksi hidrogen berbasis energi surya (Pinaud et al., 2023).

Meskipun demikian sintesis material $LaTiO_2N$ masih menghadapi berbagai tantangan. Pembentukan fase oksinitrida yang murni memerlukan kondisi reaksi yang tepat karena proses substitusi nitrogen ke dalam kisi kristal oksida tidak selalu berlangsung secara sempurna. Pada banyak kasus, proses sintesis menghasilkan campuran beberapa fase seperti oksida, oksinitrida, maupun nitrida yang dapat menurunkan performa material. Oleh karena itu, pengembangan metode sintesis yang mampu menghasilkan $LaTiO_2N$ dengan kristalinitas tinggi dan kemurnian fase yang baik masih menjadi fokus penelitian hingga saat ini (Zhang et al., 2022).

Salah satu metode yang banyak dikembangkan untuk sintesis material keramik dan semikonduktor adalah metode molten salt. Metode ini memanfaatkan campuran garam yang dilelehkan pada suhu tinggi sebagai media reaksi. Dalam keadaan cair, garam berfungsi sebagai medium ionik yang mampu meningkatkan mobilitas spesies reaktan sehingga mempercepat proses difusi dan pertumbuhan kristal. Dibandingkan metode solid-state konvensional, metode molten salt umumnya menghasilkan material dengan kristalinitas lebih tinggi, ukuran partikel yang lebih seragam, serta waktu sintesis yang lebih singkat (Li et al., 2021).

Perkembangan penelitian mengenai material oksinitrida dalam beberapa tahun terakhir mengalami peningkatan. Dibandingkan material oksida konvensional, oksinitrida memiliki keunggulan berupa nilai band gap yang lebih kecil akibat adanya kontribusi orbital nitrogen terhadap pita valensi. Dengan demikian, material oksinitrida mampu menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih besar sehingga meningkatkan jumlah foton yang dapat dimanfaatkan dalam proses fotokatalitik. Berbagai penelitian menunjukkan bahwa substitusi nitrogen ke dalam struktur oksida merupakan salah satu pendekatan yang efektif untuk meningkatkan aktivitas material dalam aplikasi konversi energi matahari (Takata et al., 2020).

$LaTiO_2N$ merupakan salah satu material oksinitrida yang paling banyak dipelajari untuk aplikasi fotokatalisis pemecahan air. Material ini tersusun atas unsur lantanum, titanium, oksigen, dan nitrogen yang membentuk struktur perovskite oksinitrida. Dalam struktur tersebut, atom nitrogen menggantikan sebagian posisi atom oksigen sehingga menyebabkan perubahan pada struktur pita

energi material. Kehadiran nitrogen menggeser posisi pita valensi ke tingkat energi yang lebih tinggi tanpa mengubah posisi pita konduksi secara signifikan. Akibatnya, nilai band gap material menjadi lebih kecil dan penyerapan cahaya tampak dapat meningkat secara nyata (Hisatomi et al., 2022).

Penelitian mengenai $LaTiO_2N$ pada awalnya banyak difokuskan pada sintesis material dan karakterisasi sifat optiknya. Akan tetapi, seiring berkembangnya teknologi fotokatalisis, perhatian para peneliti mulai beralih pada hubungan antara metode sintesis, struktur kristal, morfologi partikel, dan aktivitas fotokatalitik yang dihasilkan. Hubungan tersebut menjadi penting karena performa suatu material tidak hanya ditentukan oleh komposisi kimianya, tetapi juga oleh kualitas struktur kristal yang terbentuk selama proses sintesis. Material dengan komposisi yang sama dapat menunjukkan aktivitas yang berbeda apabila memiliki tingkat kristalinitas, ukuran partikel, atau jumlah cacat kristal yang berbeda (Zhang et al., 2023).

Dalam sintesis material $LaTiO_2N$, salah satu tahapan penting adalah pembentukan material prekursor yang akan mengalami proses nitridasi. Prekursor yang umum digunakan adalah oksida berbasis lantanum dan titanium, salah satunya $La_2Ti_2O_7$. Material ini memiliki stabilitas termal yang baik dan struktur kristal yang relatif teratur sehingga sering digunakan sebagai bahan awal dalam sintesis oksinitrida. Pada tahap nitridasi, sebagian atom oksigen dalam struktur oksida digantikan oleh nitrogen sehingga terbentuk fase oksinitrida yang memiliki sifat elektronik berbeda dari material awalnya. Oleh karena itu, kualitas prekursor yang dihasilkan akan sangat menentukan keberhasilan proses nitridasi berikutnya (Yamamoto et al., 2021).

Keberhasilan pembentukan $LaTiO_2N$ dipengaruhi oleh banyak faktor, seperti suhu reaksi, waktu sintesis, jenis sumber nitrogen, dan metode sintesis yang digunakan. Pada metode sintesis konvensional berbasis reaksi padatan (solid-state reaction), kontak antarpartikel reaktan sering kali terbatas sehingga laju difusi ion menjadi rendah. Akibatnya, pembentukan fase yang diinginkan memerlukan suhu tinggi dan waktu pemanasan yang relatif lama. Selain itu, metode tersebut sering menghasilkan material dengan ukuran partikel yang tidak seragam serta kristalinitas

yang kurang optimal. Kondisi ini dapat mempengaruhi sifat elektronik dan aktivitas fotokatalitik material yang dihasilkan (Wang et al., 2021).

Untuk mengatasi permasalahan tersebut, berbagai metode sintesis alternatif telah dikembangkan, salah satunya adalah metode molten salt. Metode ini memanfaatkan garam yang berada dalam fase cair sebagai media reaksi selama proses pemanasan. Ketika suhu mencapai titik lebur garam, reaktan akan berada dalam lingkungan yang memungkinkan perpindahan ion berlangsung lebih cepat dibandingkan pada sistem padatan. Peningkatan mobilitas ion tersebut menyebabkan proses pembentukan kristal dapat berlangsung lebih efektif dan homogen. Oleh karena itu, metode molten salt banyak digunakan untuk menghasilkan material dengan kristalinitas tinggi serta ukuran partikel yang lebih seragam (Li et al., 2021).

Campuran garam LiCl-KCl merupakan salah satu sistem molten salt yang cukup sering digunakan dalam sintesis material anorganik. Campuran kedua garam tersebut memiliki titik lebur yang lebih rendah dibandingkan masing-masing garam tunggal sehingga dapat membentuk medium cair pada suhu yang relatif lebih rendah. Selain berfungsi sebagai media difusi, keberadaan garam cair juga membantu mengontrol pertumbuhan kristal selama proses sintesis. Pembentukan fase material dapat berlangsung lebih sempurna dan kemungkinan terbentuknya fase pengotor dapat diminimalkan (Zhao et al., 2022).

Selain penggunaan molten salt pemilihan sumber nitrogen juga merupakan faktor penting dalam sintesis $LaTiO_2N$. Sebagian besar penelitian terdahulu menggunakan gas amonia (NH_3) sebagai sumber nitrogen karena memiliki kemampuan nitridasi yang baik. Akan tetapi, penggunaan gas amonia memerlukan sistem reaktor khusus serta pengendalian yang lebih ketat karena sifatnya yang korosif dan berbahaya. Sebagai alternatif, beberapa penelitian mulai memanfaatkan litium nitrida (Li_3N) sebagai sumber nitrogen padat. Senyawa ini memiliki kandungan nitrogen yang tinggi dan reaktivitas yang baik terhadap oksida logam sehingga berpotensi digunakan sebagai sumber nitrogen dalam sintesis oksinitrida (Kato et al., 2023). Penggunaan Li_3N memberikan beberapa keuntungan dibandingkan nitridasi menggunakan gas ammonia yang juga memungkinkan

proses nitridasi berlangsung secara langsung dalam campuran reaktan. Nitrogen yang dilepaskan selama proses pemanasan dapat berinteraksi dengan struktur oksida sehingga mendorong terjadinya substitusi atom oksigen oleh nitrogen.

Karakterisasi material hasil sintesis menjadi bagian penting untuk memastikan keberhasilan pembentukan fase $LaTiO_2N$. Analisis menggunakan X-ray Diffraction (XRD) diperlukan untuk mengidentifikasi fase kristal yang terbentuk serta mengevaluasi tingkat kristalinitas material. Analisis X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) digunakan untuk mengonfirmasi keberadaan nitrogen dalam struktur material dan mempelajari keadaan kimia unsur-unsur penyusunnya. Sementara itu, karakterisasi menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) dan Transmission Electron Microscopy (TEM) diperlukan untuk mengamati morfologi partikel dan struktur mikro material yang dihasilkan. Selain karakterisasi struktur dan morfologi, pengukuran sifat optik menggunakan spektroskopi UV-Vis juga penting dilakukan untuk menentukan kemampuan material dalam menyerap cahaya serta memperkirakan nilai energi celah pita.

Hubungan antara struktur kristal, morfologi, dan sifat optik material akan sangat mempengaruhi aktivitas fotoelektrokimia yang dihasilkan. Material dengan kristalinitas yang baik umumnya memiliki jalur transport elektron yang lebih efektif sehingga peluang terjadinya rekombinasi pasangan elektron-hole dapat dikurangi. Morfologi partikel yang homogen dapat meningkatkan distribusi situs aktif pada permukaan material. Kombinasi kedua faktor tersebut diharapkan mampu meningkatkan efisiensi pemisahan muatan dan menghasilkan respons fotoelektrokimia yang lebih baik ketika material digunakan sebagai fotoelektroda (Domen et al., 2022).

1.2 Rumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh metode molten salt terhadap pembentukan $LaTiO_2N$?
2. Bagaimana karakteristik struktur kristal dan morfologi material hasil sintesis?
3. Bagaimana kinerja fotokatalitik material $LaTiO_2N$ yang dihasilkan?

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mensintesis material $LaTiO_2N$ melalui metode molten salt.
2. Menganalisis struktur kristal dan morfologi material hasil sintesis.
3. Mengevaluasi aktivitas fotokatalitik material.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini dapat memberikan kontribusi dalam pengembangan material fotokatalis berbasis oksinitrida yang efisien, serta memberikan pemahaman ilmiah mengenai hubungan antara struktur dan sifat fungsi material dalam aplikasi energi terbarukan. Oleh karena itu untuk memahami perkembangan penelitian terkait material $LaTiO_2N$ serta tantangan dalam sintesis dan aplikasinya sebagai fotokatalisis diperlukan materi terhadap penelitian terdahulu yang relevan.

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Semikonduktor dan Fotokatalisis $LaTiO_2N$

Semikonduktor merupakan material yang memiliki sifat antara konduktor dan isolator. Kemampuan suatu material dalam menghantarkan listrik ditentukan oleh struktur elektronik yang dimilikinya terutama distribusi elektron pada pita energi. Pada material semikonduktor terdapat dua pita energi utama, yaitu pita valensi (valence band) dan pita konduksi (conduction band), yang dipisahkan oleh suatu daerah energi yang disebut energi celah pita atau *band gap*. Elektron pada kondisi dasar umumnya menempati pita valensi sehingga material belum mampu menghantarkan listrik secara bebas. Jika material menerima energi dari luar seperti energi panas atau energi cahaya, maka elektron dapat tereksitasi menuju pita konduksi dan meninggalkan hole pada pita valensi. Elektron dan hole yang terbentuk tersebut berperan sebagai pembawa muatan yang memungkinkan terjadinya proses transfer elektron dalam berbagai reaksi kimia maupun elektrokimia (Hisatomi & Domen, 2019).

Nilai energi celah pita merupakan salah satu parameter yang sangat menentukan sifat optik dan aktivitas suatu semikonduktor. Material dengan nilai *band gap* yang besar memerlukan energi cahaya yang tinggi untuk menghasilkan eksitasi elektron, sehingga umumnya hanya mampu menyerap cahaya pada daerah ultraviolet. Namun sebaliknya material dengan nilai *band gap* yang lebih kecil dapat memanfaatkan cahaya tampak yang jumlahnya jauh lebih dominan dalam spektrum matahari. Oleh karena itu, pengembangan material semikonduktor dengan kemampuan absorpsi cahaya tampak menjadi salah satu fokus utama dalam penelitian konversi energi surya. Pemanfaatan cahaya tampak dinilai penting karena lebih dari 40% energi yang diterima permukaan bumi berasal dari wilayah spektrum tersebut, sedangkan radiasi ultraviolet hanya menyumbang sebagian kecil dari total energi matahari (Takata et al., 2020).

Perkembangan penelitian semikonduktor untuk aplikasi energi terbarukan semakin meningkat sejak ditemukannya fenomena pemecahan air menggunakan

elektroda titanium dioksida oleh Fujishima dan Honda pada tahun 1972. Penemuan tersebut menunjukkan bahwa energi matahari dapat dimanfaatkan secara langsung untuk menghasilkan hidrogen melalui proses fotoelektrokimia. Sejak saat itu berbagai material semikonduktor terus dikembangkan dengan tujuan meningkatkan efisiensi penyerapan cahaya, memperbaiki pemisahan muatan, serta meningkatkan stabilitas material selama proses reaksi berlangsung. Berbagai jenis material seperti TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, $BiVO_4$, dan berbagai material berbasis perovskite telah banyak diteliti untuk tujuan tersebut (Domen et al., 2022).

Meskipun TiO_2 merupakan salah satu semikonduktor yang paling banyak digunakan karena stabilitas yang baik material ini memiliki nilai band gap sekitar 3,2 eV sehingga hanya aktif pada daerah ultraviolet. Kondisi tersebut menjadi salah satu keterbatasan utama dalam pemanfaatan energi matahari secara efektif. Substitusi anion oksigen oleh nitrogen menjadi salah satu metode yang banyak digunakan karena mampu mengubah struktur material tanpa merusak susunan struktur kristal aslinya (Chen et al., 2020).

Material oksinitrida dihasilkan dari adanya substitusi unsur nitrogen pada struktur senyawa oksida. Keberadaan atom nitrogen dalam kisi kristal menyebabkan perubahan distribusi tingkat energi karena orbital N_{2p} memiliki energi yang lebih tinggi dibandingkan orbital O_{2p} yang mengakibatkan pita valensi bergeser ke energi yang lebih tinggi sehingga nilai band gap material menjadi lebih kecil. Penurunan energi celah pita memungkinkan material menyerap cahaya pada daerah tampak dan meningkatkan jumlah foton yang bisa dimanfaatkan selama proses fotokatalitik berlangsung (Kasahara et al., 2021).

$LaTiO_2N$ merupakan material yang termasuk ke dalam kelompok perovskite oksinitrida yang tersusun atas unsur lantanum, titanium, oksigen, dan nitrogen. Dibandingkan dengan oksida pendahulunya, $LaTiO_2N$ memiliki kemampuan absorpsi cahaya yang jauh lebih baik karena nilai band gap yang lebih rendah. Pada berbagai penelitian diketahui bahwa $LaTiO_2N$ memiliki energi celah pita pada rentang sekitar 2,0 - 2,2 eV sehingga mampu menyerap cahaya hingga panjang gelombang mendekati 600 nm. Karakteristik tersebut menjadikan $LaTiO_2N$ sebagai

salah satu material yang menjanjikan untuk aplikasi konversi energi surya, terutama untuk proses produksi hidrogen melalui pemecahan air (Pinaud et al., 2023).

Kemampuan $LaTiO_2N$ dalam memanfaatkan cahaya tampak tidak hanya berkaitan dengan nilai *band gap* yang dimilikinya, tetapi juga dengan posisi pita energinya. Untuk dapat digunakan dalam reaksi pemecahan air, posisi pita konduksi material harus lebih negatif dibandingkan potensial reduksi proton menjadi hidrogen, sedangkan posisi pita valensi harus lebih positif dibandingkan potensial oksidasi air menjadi oksigen. $LaTiO_2N$ diketahui memiliki konfigurasi pita energi yang memenuhi kedua persyaratan tersebut sehingga secara termodinamis mampu mendukung berlangsungnya reaksi pembentukan hidrogen dan oksigen secara simultan (Hisatomi et al., 2022).

Permukaan $LaTiO_2N$ yang disinari cahaya dengan energi mencukupi elektron pada pita valensi akan tereksitasi menuju pita konduksi dan menghasilkan pasangan elektron-*hole*. Elektron yang berada pada pita konduksi dapat bergerak menuju permukaan material dan berpartisipasi dalam reaksi reduksi, sedangkan *hole* yang tertinggal pada pita valensi akan terlibat dalam reaksi oksidasi. Proses pemisahan dan perpindahan muatan tersebut menjadi tahapan yang sangat penting dalam menentukan efisiensi aktivitas fotokatalitik maupun fotoelektrokimia material. Semakin tinggi kemampuan material dalam memisahkan muatan yang terbentuk, maka semakin besar peluang terjadinya reaksi kimia pada permukaan material (Wang et al., 2021).

Salah satu tantangan utama dalam penggunaan material semikonduktor adalah rekombinasi pasangan elektron-*hole*. Rekombinasi terjadi ketika elektron dan *hole* yang telah terbentuk kembali bergabung sebelum sempat mencapai permukaan material. Proses ini menyebabkan energi yang telah diserap hilang dalam bentuk panas sehingga menurunkan efisiensi sistem secara keseluruhan.

Pada material $LaTiO_2N$, tingkat rekombinasi dipengaruhi oleh berbagai faktor, seperti kristalinitas, ukuran partikel, morfologi permukaan, jumlah cacat kristal, serta kemurnian fase yang terbentuk selama proses sintesis. Oleh karena itu, pengendalian kondisi sintesis menjadi sangat penting untuk memperoleh material dengan aktivitas yang optimal (Zhang et al., 2023).

Selain struktur elektronik morfologi material juga berpengaruh terhadap aktivitas fotokatalitik $LaTiO_2N$. Material dengan ukuran partikel yang lebih kecil umumnya memiliki luas permukaan yang lebih besar sehingga menyediakan lebih banyak situs aktif untuk berlangsungnya reaksi. Akan tetapi, ukuran partikel yang terlalu kecil dapat meningkatkan jumlah cacat kristal dan memperbesar peluang terjadinya rekombinasi muatan. Oleh karena itu diperlukan keseimbangan antara luas permukaan dan kualitas kristal agar diperoleh performa fotokatalitik yang maksimal. Berbagai penelitian menunjukkan bahwa metode sintesis yang mampu menghasilkan kristalinitas tinggi dan distribusi ukuran partikel yang seragam cenderung menghasilkan aktivitas fotoelektrokimia yang lebih baik (Li et al., 2021).

Dalam beberapa tahun $LaTiO_2N$ telah banyak dikembangkan sebagai fotoanoda untuk sistem fotoelektrokimia pemecahan air. Penggunaan material ini didasarkan pada kombinasi sifat optik dan elektronik yang dimilikinya, yaitu kemampuan menyerap cahaya tampak, posisi pita energi yang sesuai, serta stabilitas yang relatif baik selama proses reaksi berlangsung.

2.2 Metode *Molten Salt*

Metode *molten salt* merupakan salah satu metode sintesis material anorganik yang memanfaatkan garam dalam fase cair sebagai media reaksi. Metode ini telah banyak digunakan untuk sintesis berbagai jenis material keramik, oksida logam, semikonduktor, hingga material fotokatalitik karena mampu menghasilkan produk dengan kristalinitas yang tinggi dan ukuran partikel yang relatif seragam. Dibandingkan metode reaksi padatan konvensional (solid-state reaction), metode *molten salt* menawarkan proses difusi yang lebih cepat sehingga pembentukan fase material dapat berlangsung lebih efektif pada suhu yang relatif lebih rendah (Li et al., 2021).

Prinsip dasar metode *molten salt* terletak pada penggunaan garam yang mengalami pelelehan selama proses pemanasan. Pada suhu tinggi yang lebih dari titik leburnya, garam akan berubah menjadi fase cair dan berfungsi sebagai medium ionik yang mengelilingi partikel-partikel reaktan. Kondisi tersebut memungkinkan ion-ion penyusun material bergerak lebih bebas dibandingkan pada sistem padatan.

Mobilitas ion yang tinggi menyebabkan frekuensi tumbukan antarspesies meningkat sehingga laju reaksi pembentukan fase material menjadi lebih cepat. Selain itu, keberadaan media cair juga membantu proses homogenisasi reaktan sehingga produk yang dihasilkan cenderung memiliki kemurnian fase yang lebih baik (Zhao et al., 2022).

Pada metode reaksi padatan konvensional, pembentukan material umumnya bergantung pada kontak langsung antarpartikel reaktan. Karena proses difusi hanya terjadi pada batas antarbutir, reaksi sering berlangsung lambat dan memerlukan suhu sintesis yang tinggi. Kondisi tersebut dapat menyebabkan terbentuknya partikel berukuran besar, distribusi ukuran yang tidak seragam, serta kemungkinan munculnya fase pengotor akibat reaksi yang tidak sempurna. Penggunaan media *molten salt* mampu mengurangi permasalahan tersebut karena garam cair menyediakan jalur transport ion yang lebih efisien selama proses sintesis berlangsung (Wang et al., 2021).

Mekanisme pembentukan kristal pada metode *molten salt* diawali dengan pelarutan sebagian reaktan ke dalam media garam cair. Spesies ionik yang terbentuk kemudian berdifusi melalui fase cair dan mengalami nukleasi untuk membentuk inti kristal baru. Seiring bertambahnya waktu pemanasan, inti kristal akan tumbuh melalui proses deposisi ion-ion dari media cair hingga terbentuk partikel dengan ukuran yang lebih besar. Proses pertumbuhan kristal yang berlangsung dalam lingkungan cair umumnya menghasilkan material dengan tingkat kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan metode sintesis padatan biasa (Zhang et al., 2023).

Salah satu keunggulan utama metode *molten salt* adalah kemampuannya dalam mengontrol morfologi material yang dihasilkan. Komposisi garam, suhu sintesis, rasio garam terhadap reaktan, dan waktu pemanasan dapat mempengaruhi ukuran partikel, bentuk kristal, serta distribusi ukuran partikel. Metode ini banyak digunakan untuk menghasilkan material dengan karakteristik tertentu sesuai kebutuhan aplikasi. Dalam bidang fotokatalisis dan fotoelektrokimia, kontrol terhadap morfologi dan kristalinitas menjadi sangat penting karena kedua faktor tersebut berpengaruh langsung terhadap proses transport muatan dan aktivitas material.

Berbagai jenis garam telah digunakan dalam metode *molten salt*, seperti NaCl, KCl, LiCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, dan berbagai campuran garam eutektik. Campuran garam eutektik umumnya lebih disukai karena memiliki titik lebur yang lebih rendah dibandingkan garam tunggal. Penurunan titik lebur tersebut memungkinkan pembentukan fase cair pada suhu yang lebih rendah sehingga proses sintesis dapat berlangsung dengan konsumsi energi yang lebih kecil (Kato et al., 2023).

Pada sintesis $LaTiO_2N$ pelarut LiCl-KCl sering digunakan sebagai media molten salt karena memiliki sifat termal yang baik dan mampu membentuk fase cair pada rentang suhu sintesis material. Campuran ini tidak hanya berfungsi sebagai media transport ion, tetapi juga membantu meningkatkan homogenitas reaksi selama pembentukan fase oksinitrida. Keberadaan media garam cair memungkinkan atom-atom penyusun material tersusun kembali secara lebih teratur sehingga menghasilkan kristalinitas yang lebih baik. Peningkatan kristalinitas tersebut sangat penting karena dapat memperbaiki mobilitas elektron dan mengurangi pusat rekombinasi pada material semikonduktor.

Selain meningkatkan kristalinitas, penggunaan molten salt juga dapat mempengaruhi ukuran dan morfologi partikel $LaTiO_2N$ yang terbentuk. Material yang memiliki ukuran partikel lebih seragam umumnya menunjukkan distribusi situs aktif yang lebih merata pada permukaannya. Kondisi ini menguntungkan untuk aplikasi fotokatalitik karena memungkinkan interaksi yang lebih efektif antara material dan larutan elektrolit selama proses reaksi berlangsung. Morfologi yang lebih teratur juga dapat meningkatkan luas permukaan efektif sehingga jumlah situs reaksi yang tersedia menjadi lebih banyak (Hisatomi et al., 2022).

Keberhasilan sintesis menggunakan metode molten salt dipengaruhi oleh beberapa parameter penting, antara lain suhu sintesis, waktu pemanasan, komposisi garam, serta rasio antara garam dan reaktan. Suhu sintesis yang terlalu rendah dapat menyebabkan pelelehan garam tidak berlangsung sempurna sehingga mobilitas ion menjadi terbatas. Sebaliknya, suhu yang terlalu tinggi dapat memicu pertumbuhan partikel yang berlebihan dan menurunkan luas permukaan material. Oleh karena itu,

optimasi kondisi sintesis diperlukan untuk memperoleh material dengan karakteristik yang sesuai untuk aplikasi fotoelektrokimia.

Dalam beberapa tahun terakhir, metode molten salt semakin banyak diterapkan dalam sintesis material oksinitrida karena mampu menghasilkan produk dengan kemurnian fase yang tinggi, kristalinitas yang baik, serta morfologi yang lebih terkontrol. Karakteristik tersebut sangat diperlukan dalam pengembangan material fotoanoda berbasis $LaTiO_2N$ karena aktivitas fotoelektrokimia sangat dipengaruhi oleh kualitas struktur kristal dan kemampuan transport muatan yang dimiliki material.

2.3 Reaksi Fotokatalitik

Reaksi fotokatalitik merupakan proses reaksi kimia yang berlangsung dengan bantuan material fotokatalis yang diaktifkan oleh energi cahaya. Pada sistem semikonduktor, energi cahaya digunakan untuk menghasilkan pasangan elektron-hole yang kemudian berperan dalam berbagai reaksi oksidasi dan reduksi. Kemampuan suatu material dalam menjalankan proses tersebut sangat dipengaruhi oleh sifat elektronik, struktur kristal, morfologi, serta posisi pita energinya. Oleh karena itu, material semikonduktor yang digunakan sebagai fotokatalis harus memiliki kemampuan menyerap cahaya yang baik, efisiensi pemisahan muatan yang tinggi, serta stabilitas yang memadai selama proses reaksi berlangsung (Hisatomi & Domen, 2019).

$LaTiO_2N$ merupakan salah satu material semikonduktor oksinitrida yang menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang baik pada daerah cahaya tampak. Aktivitas tersebut berkaitan erat dengan nilai energi celah pita yang relatif kecil dibandingkan oksida konvensional. Keberadaan atom nitrogen dalam struktur kristal menyebabkan pita valensi mengalami pergeseran menuju tingkat energi yang lebih tinggi sehingga energi yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron menjadi lebih rendah. Akibatnya, $LaTiO_2N$ mampu menyerap cahaya tampak hingga panjang gelombang sekitar 600 nm dan memanfaatkan sebagian besar energi matahari yang tersedia di permukaan bumi (Takata et al., 2020).

Ketika permukaan $LaTiO_2N$ menerima cahaya dengan energi yang sama atau lebih besar dari nilai band gap material, elektron pada pita valensi akan tereksitasi menuju pita konduksi. Peristiwa ini menghasilkan pasangan elektron-hole yang menjadi dasar berlangsungnya reaksi fotokatalitik. Elektron yang berada pada pita konduksi memiliki sifat reduktif, sedangkan hole yang tertinggal pada pita valensi memiliki sifat oksidatif. Kedua spesies tersebut kemudian bermigrasi menuju permukaan material dan berpartisipasi dalam reaksi redoks yang terjadi pada antarmuka antara material dan larutan (Sivula & van de Krol, 2021).

Pada aplikasi pemecahan air, elektron yang mencapai permukaan material dapat digunakan untuk mereduksi proton menjadi gas hidrogen. Reaksi tersebut merupakan salah satu tahapan penting dalam konversi energi surya menjadi energi kimia karena hidrogen yang dihasilkan dapat digunakan sebagai bahan bakar bersih. Sementara itu, hole yang berada pada pita valensi akan mengoksidasi molekul air sehingga menghasilkan gas oksigen, proton, dan elektron. Kedua reaksi tersebut berlangsung secara simultan dan saling melengkapi sehingga menghasilkan proses pemecahan air secara keseluruhan (Domen et al., 2022).

Reaksi reduksi yang terjadi pada permukaan material dapat dituliskan sebagai berikut:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Sedangkan reaksi oksidasi air dapat dinyatakan sebagai berikut:

$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$

Jika kedua reaksi tersebut digabungkan, maka diperoleh reaksi keseluruhan pemecahan air:

$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

Agar reaksi dapat berlangsung secara langsung, posisi pita energi material harus memenuhi persyaratan termodinamika. Pita konduksi harus berada pada potensial yang lebih negatif dibandingkan potensial reduksi proton menjadi hidrogen, sedangkan pita valensi harus berada pada potensial yang lebih positif dibandingkan potensial oksidasi air menjadi oksigen. $LaTiO_2N$ diketahui memiliki posisi pita energi yang sesuai dengan persyaratan tersebut sehingga secara teoritis

mampu digunakan sebagai material untuk reaksi pemecahan air menggunakan energi matahari (Pinaud et al., 2023).

Meskipun secara termodinamika reaksi dapat berlangsung, efisiensi proses fotokatalitik tidak hanya ditentukan oleh posisi pita energi. Setelah pasangan elektron-hole terbentuk, muatan tersebut harus dapat dipisahkan dan ditransfer menuju permukaan material sebelum mengalami rekombinasi. Rekombinasi merupakan proses bergabungnya kembali elektron dan hole yang menyebabkan energi hasil absorpsi cahaya hilang dalam bentuk panas. Proses ini menjadi salah satu faktor utama yang membatasi aktivitas fotokatalitik berbagai material semikonduktor, termasuk $LaTiO_2N$ (Wang et al., 2021).

Tingkat rekombinasi muatan sangat dipengaruhi oleh kualitas kristal material yang dihasilkan. Material dengan kristalinitas yang tinggi umumnya memiliki jumlah cacat kristal yang lebih sedikit sehingga jalur transport elektron menjadi lebih efektif. Sebaliknya, keberadaan cacat kristal yang berlebihan dapat bertindak sebagai pusat rekombinasi yang mempercepat hilangnya pasangan elektron-hole. Oleh karena itu, metode sintesis yang mampu menghasilkan kristalinitas tinggi sangat diperlukan untuk memperoleh aktivitas fotokatalitik yang optimal (Zhang et al., 2023).

Selain kristalinitas, morfologi dan ukuran partikel juga mempengaruhi aktivitas fotokatalitik $LaTiO_2N$. Material dengan ukuran partikel yang lebih kecil umumnya memiliki luas permukaan yang lebih besar sehingga menyediakan lebih banyak situs aktif untuk berlangsungnya reaksi. Luas permukaan yang besar dapat meningkatkan kontak antara material dan larutan elektrolit sehingga memperbesar peluang terjadinya transfer muatan. Namun demikian, ukuran partikel yang terlalu kecil dapat meningkatkan jumlah cacat permukaan yang berpotensi mempercepat rekombinasi muatan. Oleh karena itu, diperlukan keseimbangan antara luas permukaan dan kualitas kristal untuk memperoleh performa yang optimum.

Aktivitas fotokatalitik $LaTiO_2N$ juga dipengaruhi oleh kemampuan material dalam menyerap cahaya tampak. Semakin besar jumlah foton yang dapat diserap, semakin banyak pasangan elektron-hole yang dapat dihasilkan. Oleh karena itu, penurunan nilai band gap melalui substitusi nitrogen menjadi salah satu faktor

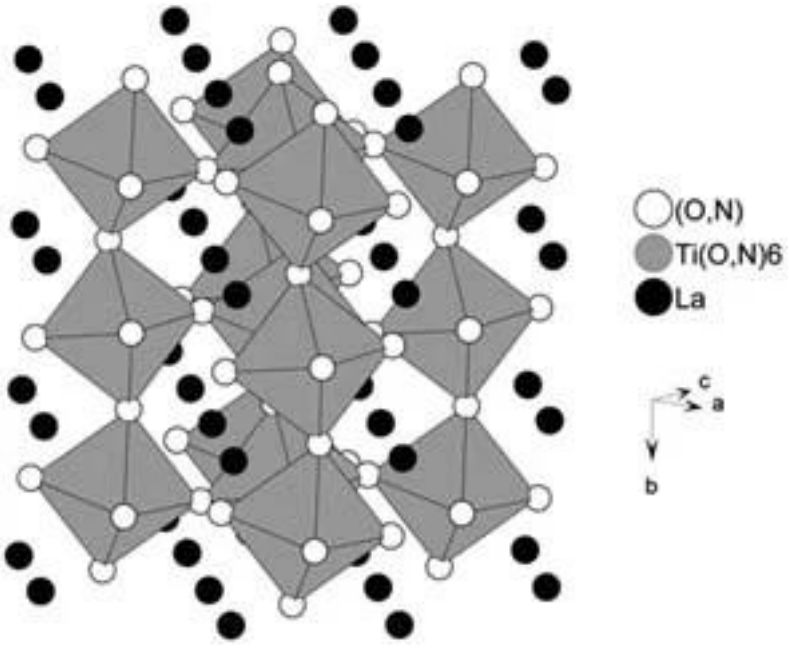
penting yang berkontribusi terhadap peningkatan aktivitas material. Kehadiran orbital N 2p pada pita valensi menyebabkan daerah absorpsi cahaya bergeser ke panjang gelombang yang lebih besar sehingga pemanfaatan energi matahari menjadi lebih efektif dibandingkan material oksida konvensional (Kasahara et al., 2021).

Dalam fotoelektrokimia $LaTiO_2N$ biasaya digunakan sebagai fotoanoda. Ketika fotoanoda disinari cahaya, pasangan elektron-hole yang terbentuk akan dipisahkan oleh medan listrik internal dan bergerak menuju elektroda yang berbeda. Elektron akan mengalir melalui rangkaian eksternal menuju elektroda lawan, sedangkan hole tetap berada pada permukaan fotoanoda untuk menjalankan reaksi oksidasi air. Aliran elektron tersebut menghasilkan arus fotolistrik (photocurrent) yang sering digunakan sebagai parameter untuk mengevaluasi aktivitas fotoelektrokimia material. Semakin besar nilai photocurrent yang dihasilkan, semakin tinggi efisiensi pemisahan dan transfer muatan dalam material tersebut (Hisatomi et al., 2022).

BAB III
DASAR TEORI

3.1 Material $LaTiO_2N$

Material $LaTiO_2N$ merupakan senyawa oksinitrida yang tersusun dari unsur lanthanum (La), titanium (Ti), oksigen (O), dan nitrogen (N). Senyawa ini termasuk dalam material perovskite oksinitrida yang banyak diteliti karena memiliki sifat optik dan elektronik yang menarik, terutama dalam pemanfaatan energi cahaya. Secara struktur $LaTiO_2N$ dapat dianggap turunan dari oksida perovskite yang dimana sebagian atom oksigen tergantikan oleh nitrogen. Faktor dari pergantian ini selain mengubah komposisi kimia, juga dapat mempengaruhi distribusi elektron dalam struktur kristal sehingga memberikan dampak langsung terhadap sifat optik material. Dibandingkan dengan oksida murni, oksinitrida $LaTiO_2N$ dapat menyerap cahaya yang lebih luas karena nilai *band gap* yang lebih kecil sehingga lebih responsive terhadap cahaya tampak (Maeda et al., 2016; Chen et al., 2018).



Gambar 1. 3D Perovskite

Dalam struktur $LaTiO_2N$, lanthanum (La) berperan sebagai kation utama yang menempati A-site struktur perovskite. Ion La^{3+} memiliki ukuran ionik yang relatif besar sehingga berkontribusi dalam kestabilan struktur kristal secara keseluruhan. Keberadaan La tidak hanya berfungsi sebagai penyeimbang muatan tetapi juga mempengaruhi parameter kisi dan kekuatan ikatan dalam struktur material. Dengan ukuran ion yang besar La dapat menciptakan ruang antar atom yang kosong yang dapat mempermudah proses difusi muatan di dalam material. Hal ini penting karena muatan yang baik akan mendukung proses rekasi yang melibatkan transfer elektron. Kestabilan struktur yang diberikan La juga berperan dalam menjaga ketahanan material selama digunakan terutama pada kondisi reaksi yang melibatkan suhu dan lingkungan yang cukup ekstrem (Hisatomi et al., 2017).

Titanium (Ti) dalam $LaTiO_2N$ biasanya dalam keadaan oksidasi Ti^{4+} dan menempati posisi B-site dalam struktur perovskite. Unsur ini memiliki peran penting dalam menentukan sifat elektronik material, terutama dalam pembentukan pita konduksi. Orbital d dari Ti berkontribusi langsung terhadap pembentukanpita konduksi, sehingga sangat berpengaruh terhadap kemampuan material dalam menghantarkan elektron. Semakin besar kontribusi orbital Ti dalam sistem, maka semakin mudah elektron untuk berpindah dari pita konduksi dan selanjutnya menyatu dalam reaksi. Interaksi antara Ti dengan anioin disekitarnya yaitu oksigen dan nitrogen juga mempengaruhi struktur local serta distribusi energi dalam material. Perubahan paa lingkungan koordinasi Ti dapat menyebabkan pergeseran posisi pita energi yang pada akhirnya akan mempengaruhi nilai *band gap* dan sifat optik material secara keseluruhan (Maeda et al., 2016).

Oksigen (O) dalam $LaTiO_2N$ berperan sebagai salah satu anion utama yang membentuk ikatan dengan titanium. Oksigen biasanya mendominasi pembentukan pita valensi melalui orbital 2p nya. Maka dari itu material oksida biasanya memiliki nilai *band gap* yang besar sehingga hanya mampu menyerap cahaya pada daerah ultraviolet. Namun pada oksinitrida peran oksigen menjadi lebih kompleks karena keberadaannya bersebelahan dengan nitrogen. Interaksi antara oksigen dan nitrogen dalam struktur kristal menyebabkan perubahan distribusi elektron terutama pada

pita valensi. Walaupun oksigen masih memberikan kontribusi terhadap kestabilan struktur dan pembentukan ikatan, keberadaan nitrogen akan memodifikasi sifat elektronik material secara keseluruhan (Chen et al., 2018).

Nitrogen (N) merupakan unsur yang memiliki peran penting terhadap sifat elektronik dan optik material $LaTiO_2N$. Dalam struktur oksinitrida, sebagian atom oksigen tergantikan oleh nitrogen sehingga terbentuk ikatan antara nitrogen dan titanium. Perbedaan energi orbital 2p antara nitrogen dan oksigen menyebabkan perubahan pada struktur pita energi material. Orbital 2p nitrogen memiliki tingkat energi yang lebih tinggi. Akibatnya jarak energi antara pita valensi dan pita konduksi menjadi lebih kecil atau nilai *band gap* menurun. Penurunan *band gap* ini menyebabkan material dapat menyerap cahaya pada daerah tampak dengan lebih baik dibandingkan oksida murni, sehingga pemanfaatan energi cahaya dapat berlangsung lebih optimal (Hisatomi et al., 2017).

Oksinitrida merupakan salah satu jenis material semikonduktor yang dikembangkan untuk meningkatkan efisiensi pemanfaatan energi cahaya tampak dalam proses fotokatalisis. Struktur kristal $LaTiO_2N$ terbentuk dari struktur $Ti(O,N)_6$ oktahedron yang tersusun dalam kisi kristal, di mana atom nitrogen menggantikan sebagian posisi oksigen. Substitusi ini menyebabkan perubahan distribusi elektron dalam struktur material, khususnya pada pita valensi yang didominasi oleh orbital O_{2p} dan N_{2p}. Karena energi orbital N_{2p} lebih tinggi dibandingkan O_{2p}, maka terjadi pergeseran pita valensi ke arah energi yang lebih tinggi, sehingga mengakibatkan penurunan nilai energi celah pita (*band gap*) (Chen et al., 2017).

Nilai *band gap* La_2TiO_2N yang berada pada kisaran sekitar 2,0-2,2 eV memungkinkan material ini menyerap cahaya pada wilayah cahaya tampak (*visible light*). Nilai *band gap* tersebut merupakan keunggulan utama dibandingkan material oksida seperti $La_2Ti_2O_7$ yang memiliki band gap sekitar 3,4 eV dan hanya aktif pada cahaya ultraviolet. Dengan demikian $LaTiO_2N$ memiliki potensi yang lebih besar dalam aplikasi fotokatalitik karena mampu memanfaatkan spektrum cahaya matahari secara lebih luas (Wang et al., 2018).

Posisi pita energi (*band edge*) dari $LaTiO_2N$ juga sangat penting dalam menentukan aktivitas fotokatalitiknya. Pita konduksi material berada pada tingkat energi yang cukup negatif untuk mereduksi proton menjadi hidrogen, sedangkan pita valensinya cukup positif untuk mengoksidasi air menjadi oksigen. Oleh karena itu secara termodinamika, $LaTiO_2N$ memenuhi syarat sebagai material fotokatalis untuk reaksi pemecahan air (Hisatomi et al., 2017).

Fotokatalitik $LaTiO_2N$ tidak hanya ditentukan oleh *band gap* dan posisi pita energi, tetapi juga dipengaruhi oleh faktor lain seperti kristalinitas, morfologi, luas permukaan serta tingkat rekombinasi pasangan elektrone-hole. Material dengan kristalinitas tinggi dan struktur yang homogen cenderung memiliki mobilitas muatan yang lebih baik dan tingkat rekombinasi yang lebih rendah, sehingga meningkatkan efisiensi fotokatalitik (Li et al., 2019).

3.1.1 Isolator

Isolator adalah material padat yang mengahntarkan arus listrik sangat rendah akibat hamper tidak adanya elektron bebas yang dapat bergerak di dalam struktur kristalnya. Secara teori pita energi sifat isolator ditentukan oleh adanya celah pita (*band gap*) yang relatif besar antara pita valensi dan pita konduksi, umumnya lebih besar dari 3 eV. Besarnya celah pita tersebut menyebabkan elektron pada pita valensi memerlukan energi yang tinggi untuk berpindah ke pita konduksi sehingga pada kondisi normal, seperti suhu ruang dan tanpa adanya eksitasi eksternal yang cukup besar, elektron tetap berada pada keadaan dasar dan tidak mampu berpartisipasi dalam proses konduksi listrik. Oleh karena itu, konduktivitas listrik material isolator jauh lebih rendah dibandingkan logam maupun semikonduktor. Selain dipengaruhi oleh besar *band gap*, kemampuan suatu material dalam menghambat aliran elektron juga dipengaruhi oleh jenis ikatan kimia, struktur kristal, keberadaan cacat kristal, serta kemurnian material. Material yang memiliki ikatan ionik atau kovalen yang kuat umumnya menunjukkan sifat isolator karena elektron valensinya terikat erat pada atom penyusunnya sehingga mobilitas pembawa muatan menjadi sangat terbatas (Haque et al., 2021).

Isolator tidak hanya didefinisikan berdasarkan sifat kelistrikannya, tetapi juga berdasarkan karakteristik elektronik yang berasal dari konfigurasi orbital atom penyusunnya. Pada material isolator, seluruh orbital valensi telah terisi penuh oleh elektron, sedangkan orbital konduksi berada pada tingkat energi yang jauh lebih tinggi sehingga tidak tersedia keadaan energi kosong yang dapat ditempati elektron tanpa pemberian energi eksternal. Kondisi tersebut mengakibatkan probabilitas transisi elektron menjadi sangat kecil sehingga arus listrik hampir tidak dapat mengalir. Selain itu, sifat isolator dapat dipengaruhi oleh perubahan struktur kristal, cacat kisi, pengotor, maupun tekanan dan temperatur. Pada beberapa material, penambahan unsur pengotor dalam jumlah tertentu mampu mempersempit *band gap* sehingga material yang semula bersifat isolator dapat berubah menjadi semikonduktor atau bahkan menunjukkan peningkatan konduktivitas listrik. Fenomena tersebut menjadi dasar dalam rekayasa material untuk berbagai aplikasi elektronik dan fotokatalitik modern (Gui et al., 2021).

Berdasarkan mekanisme elektroniknya, material isolator dapat diklasifikasikan menjadi beberapa jenis, yaitu *band insulator*, *Mott insulator*, dan *Anderson insulator*. *Band insulator* merupakan isolator konvensional yang terbentuk karena adanya celah pita energi yang lebar sehingga seluruh elektron tetap berada pada pita valensi. Sebaliknya, *Mott insulator* merupakan material yang secara teori pita energi diprediksi bersifat konduktor, tetapi interaksi tolak-menolak antarelektron (*electron-electron correlation*) yang sangat kuat menyebabkan elektron mengalami lokalisasi sehingga material tetap bersifat isolator. Adapun *Anderson insulator* terbentuk akibat gangguan atau ketidakteraturan (*disorder*) dalam struktur material yang menghambat pergerakan elektron melalui mekanisme lokalisasi elektron. Perkembangan konsep tersebut menunjukkan bahwa sifat isolator tidak hanya dipengaruhi oleh struktur pita energi, tetapi juga oleh interaksi elektron dan keteraturan struktur kristal penyusunnya (Lee et al., 2021).

Material isolator banyak dijumpai pada senyawa oksida, keramik, polimer, maupun beberapa material komposit yang memiliki stabilitas kimia dan termal tinggi. Contoh material isolator yang umum digunakan antara lain aluminium

oksida (Al_2O_3), silikon dioksida (SiO_2), magnesium oksida (MgO), zirkonium dioksida (ZrO_2), polietilena, politetrafluoroetilena (PTFE), serta berbagai keramik berbasis oksida. Material-material tersebut dimanfaatkan sebagai bahan isolasi listrik, pelapis pelindung, substrat elektronik, dielektrik kapasitor, hingga komponen pada sistem tegangan tinggi karena memiliki resistivitas listrik tinggi, kestabilan termal yang baik, serta ketahanan terhadap degradasi kimia. Selain itu, pada bidang material fungsional, sifat isolator sering dimanfaatkan sebagai lapisan pasif untuk mengurangi kehilangan elektron, meningkatkan efisiensi perangkat elektronik, serta mengontrol perpindahan muatan pada sistem semikonduktor dan fotokatalis (Haque et al., 2021; Zhang et al., 2021).

3.1.2 Semikonduktor

Semikonduktor adalah material yang memiliki kemampuan menghantarkan listrik berada di antara konduktor dan isolator. Sifat tersebut ditentukan oleh struktur pita energi yang terdiri dari pita valensi, pita konduksi, dan celah pita energi (*band gap*). Pada suhu ruang sebagian besar elektron masih menempati pita valensi sehingga konduktivitas listrik material relatif rendah. Akan tetapi, ketika material memperoleh energi yang cukup, baik dari panas maupun cahaya, elektron pada pita valensi dapat tereksitasi menuju pita konduksi dan meninggalkan kekosongan elektron (*hole*) pada pita valensi. Elektron dan *hole* tersebut kemudian bertindak sebagai pembawa muatan yang memungkinkan terjadinya proses konduksi listrik. Oleh karena itu konduktivitas semikonduktor sangat dipengaruhi oleh besar *band gap*, temperatur, intensitas cahaya, serta keberadaan pengotor di dalam struktur kristalnya (Robertson & Zhang, 2021).

Menurut teori pita energi, elektron-elektron pada material padat tidak memiliki tingkat energi yang terpisah seperti pada atom tunggal, melainkan membentuk pita-pita energi akibat interaksi antaratom dalam kisi kristal. Pita valensi merupakan tingkat energi tertinggi yang masih terisi elektron, sedangkan pita konduksi merupakan tingkat energi yang dapat ditempati elektron bebas untuk bergerak di dalam material. Kedua pita tersebut dipisahkan oleh celah pita energi (*band gap*, Eg). Pada material semikonduktor, nilai *band gap* biasanyanya berada

pada kisaran 0,5–3,0 eV sehingga energi dari cahaya tampak maupun energi termal tertentu telah cukup untuk mengeksitasi elektron menuju pita konduksi. Semakin kecil nilai *band gap*, semakin mudah elektron mengalami eksitasi sehingga konduktivitas listrik ataupun aktivitas optiknya akan meningkat. Sebaliknya, apabila *band gap* terlalu besar maka material akan bersifat seperti isolator karena elektron sulit berpindah menuju pita konduksi (Robertson & Zhang, 2021).

Semikonduktor secara umum dibedakan menjadi semikonduktor intrinsik dan semikonduktor ekstrinsik. Semikonduktor intrinsik merupakan material murni yang tidak mengandung unsur pengotor sehingga jumlah elektron dan *hole* yang terbentuk akibat eksitasi bersifat sama. Contoh semikonduktor intrinsik adalah silikon (Si) dan germanium (Ge). Sementara itu, semikonduktor ekstrinsik diperoleh melalui proses doping menggunakan atom asing sehingga jumlah pembawa muatan meningkat. Doping dengan atom donor menghasilkan semikonduktor tipe-*n* yang didominasi oleh elektron sebagai pembawa muatan utama, sedangkan doping menggunakan atom akseptor menghasilkan semikonduktor tipe-*p* yang didominasi oleh *hole*. Rekayasa doping menjadi salah satu strategi yang banyak diterapkan untuk meningkatkan mobilitas pembawa muatan, memperbaiki pemisahan elektron–hole, serta meningkatkan efisiensi perangkat elektronik maupun fotokatalitik (Robertson & Zhang, 2021).

Pada material fotokatalis karakteristik elektronik semikonduktor berperan penting dalam menentukan efisiensi reaksi fotokatalitik. Ketika semikonduktor disinari cahaya dengan energi yang sama atau lebih besar daripada nilai *band gap*, elektron dari pita valensi akan tereksitasi menuju pita konduksi sehingga terbentuk pasangan elektron–hole. Elektron pada pita konduksi berfungsi sebagai agen reduksi, sedangkan *hole* pada pita valensi bertindak sebagai agen oksidasi. Kedua pembawa muatan tersebut kemudian bermigrasi menuju permukaan material untuk berpartisipasi dalam reaksi redoks dengan molekul yang teradsorpsi. Apabila elektron dan *hole* mengalami rekombinasi sebelum mencapai permukaan, energi yang telah diserap akan hilang sebagai panas sehingga efisiensi fotokatalitik menurun. Oleh sebab itu, pemisahan pembawa muatan yang efektif merupakan

salah satu faktor utama dalam pengembangan material fotokatalis berkinerja tinggi (Zhang et al., 2023).

Salah satu material semikonduktor yang banyak dikembangkan sebagai fotokatalis cahaya tampak adalah $LaTiO_2N$. Material oksinitrida ini memiliki nilai *band gap* sekitar 2,1 eV, sehingga mampu menyerap cahaya tampak secara lebih efektif dibandingkan oksida murni seperti TiO_2 yang memiliki *band gap* sekitar 3,2 eV. Penurunan nilai *band gap* pada $LaTiO_2N$ disebabkan oleh substitusi sebagian atom oksigen oleh atom nitrogen. Orbital N 2p memiliki tingkat energi lebih tinggi dibandingkan orbital O 2p sehingga menyebabkan posisi maksimum pita valensi bergeser ke arah energi yang lebih tinggi. Sementara itu, dasar pita konduksi terutama disusun oleh orbital Ti 3d. Kombinasi kedua pita energi tersebut menghasilkan *band gap* yang lebih sempit sehingga memungkinkan absorpsi cahaya tampak dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik material. Karakteristik inilah yang menjadikan $LaTiO_2N$ sebagai salah satu material yang banyak diteliti untuk aplikasi *water splitting*, degradasi polutan organik, maupun konversi energi surya menjadi bahan bakar ramah lingkungan (Zhang et al., 2023).

3.1.3 Konduktor

Konduktor merupakan material yang memiliki kemampuan sangat baik dalam menghantarkan arus listrik maupun panas karena memiliki jumlah elektron bebas yang tinggi. Kemampuan tersebut dijelaskan melalui teori pita energi, yaitu teori yang menerangkan bahwa elektron dalam suatu material menempati pita-pita energi yang terbentuk akibat interaksi antaratom dalam struktur kristal. Pada material konduktor, pita valensi dan pita konduksi saling tumpang tindih atau bahkan tidak dipisahkan oleh celah pita energi. Kondisi tersebut menyebabkan elektron valensi dapat bergerak secara bebas tanpa memerlukan energi eksitasi yang besar untuk berpindah menuju pita konduksi. Ketika diberikan medan listrik, elektron bebas akan mengalami perpindahan secara terarah sehingga menghasilkan arus listrik dengan hambatan yang relatif rendah. Karakteristik ini membedakan konduktor dari semikonduktor maupun isolator yang masih memiliki celah pita

energi sehingga memerlukan energi tertentu untuk menggerakkan elektron menuju pita konduksi (Callister & Rethwisch, 2020).

Secara atomik sifat konduktivitas pada material konduktor dipengaruhi oleh konfigurasi elektron pada kulit terluarnya. Logam-logam seperti tembaga (Cu), aluminium (Al), perak (Ag), dan emas (Au) memiliki satu hingga beberapa elektron valensi yang ikatannya relatif lemah terhadap inti atom. Elektron-elektron tersebut mengalami delokalisasi dan membentuk lautan elektron yang dapat bergerak bebas di antara kisi logam. Model lautan elektron menjelaskan bahwa atom-atom logam tersusun dalam kisi kristal yang stabil, sedangkan elektron valensinya tidak lagi terikat pada atom tertentu, melainkan tersebar secara merata di seluruh struktur logam. Mobilitas elektron yang tinggi inilah yang menyebabkan logam memiliki nilai konduktivitas listrik dan konduktivitas termal yang sangat besar. Selain itu, keberadaan elektron bebas juga berkontribusi terhadap sifat logam yang mudah ditempa, serta memiliki kilap logam akibat interaksi elektron dengan cahaya yang datang pada permukaan material (Kasap, 2022).

Dalam teori pita energi, pita valensi pada konduktor telah terisi sebagian atau bertumpang tindih dengan pita konduksi sehingga tingkat energi kosong yang dapat ditempati elektron tersedia dalam jumlah besar. Akibatnya elektron tidak memerlukan energi tambahan untuk mengalami transisi menuju tingkat energi yang lebih tinggi. Berbeda dengan semikonduktor yang memiliki *band gap* sekitar 0,5–3,0 eV dan isolator yang memiliki *band gap* lebih besar dari 3 eV, material konduktor memiliki nilai *band gap* mendekati nol sehingga perpindahan elektron berlangsung secara berkelanjutan. Ketika medan listrik diberikan, elektron-elektron tersebut bergerak menuju kutub positif dengan kecepatan tertentu, sedangkan atom penyusun logam tetap berada pada posisi kisi kristalnya. Oleh karena itu besarnya konduktivitas listrik suatu logam tidak hanya dipengaruhi oleh jumlah elektron bebas, tetapi juga oleh hamburan elektron akibat getaran kisi, cacat kristal, maupun keberadaan pengotor pada material (Streetman & Banerjee, 2022).

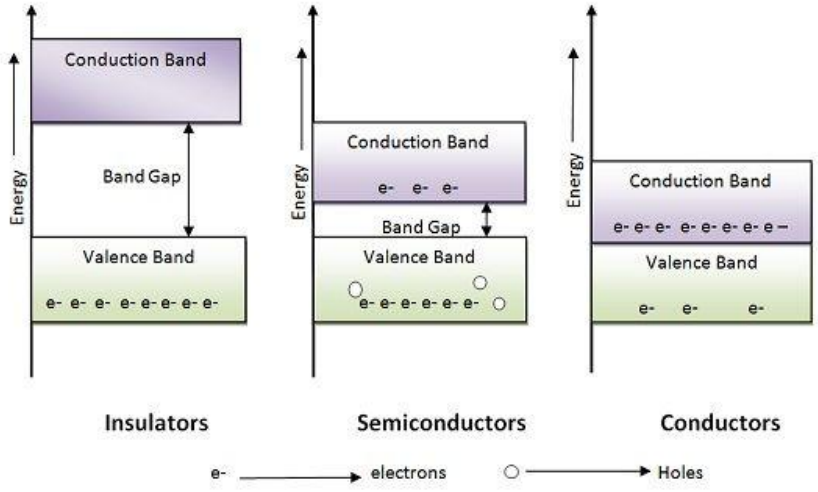
Sifat konduktivitas material konduktor juga dipengaruhi oleh temperatur. Pada logam, peningkatan temperatur umumnya menyebabkan konduktivitas listrik menurun karena amplitudo getaran atom dalam kisi kristal meningkat sehingga

frekuensi tumbukan antara elektron bebas dengan atom penyusun material menjadi lebih besar. Hamburan elektron yang semakin tinggi mengurangi mobilitas pembawa muatan sehingga resistivitas listrik meningkat. Fenomena tersebut berbeda dengan semikonduktor, yang justru mengalami peningkatan konduktivitas ketika temperatur naik akibat bertambahnya jumlah elektron yang tereksitasi menuju pita konduksi. Perbedaan karakteristik tersebut menjadi salah satu dasar klasifikasi material berdasarkan sifat elektroniknya dan banyak dimanfaatkan dalam pengembangan perangkat elektronik, sensor, maupun sistem konversi energi berbasis material padat (Robertson & Zhang, 2021).

Material konduktor memiliki peranan yang sangat penting dalam berbagai aplikasi teknologi karena mampu mentransfer elektron secara efisien. Dalam bidang elektrokimia dan fotokatalisis, konduktor sering digunakan sebagai elektroda, kolektor arus, maupun substrat penghantar untuk mempercepat transport elektron hasil reaksi. Sebagai contoh, platinum (Pt), emas (Au), karbon, serta fluorine-doped tin oxide (FTO) banyak digunakan sebagai material penghantar dalam sistem fotoelektrokimia karena memiliki resistansi rendah dan stabilitas kimia yang baik. Pada penelitian fotokatalisis berbasis semikonduktor, termasuk material $LaTiO_2N$, keberadaan substrat konduktif berfungsi untuk mempercepat transfer elektron dari material aktif menuju rangkaian luar sehingga dapat mengurangi peluang terjadinya rekombinasi elektron dan *hole*. Dengan demikian, meskipun material konduktor tidak berperan sebagai fotokatalis utama, sifat konduktivitasnya memberikan kontribusi penting terhadap peningkatan efisiensi pemisahan muatan dan kinerja sistem fotoelektrokimia secara keseluruhan (Zhang et al., 2023).

Pemahaman mengenai karakteristik konduktor menjadi dasar dalam mempelajari perilaku elektronik material semikonduktor yang digunakan pada penelitian ini. Berbeda dengan konduktor yang memiliki pita valensi dan pita konduksi saling bertumpang tindih sehingga elektron bergerak bebas, material semikonduktor seperti $LaTiO_2N$ memiliki celah pita energi sekitar 2,1 eV sehingga perpindahan elektron hanya terjadi setelah material menyerap energi cahaya tampak. Perbedaan struktur pita energi tersebut menyebabkan mekanisme transport muatan

pada semikonduktor jauh lebih kompleks dibandingkan konduktor. Oleh karena itu, konsep konduktivitas pada logam menjadi landasan penting dalam memahami mekanisme eksitasi elektron, pemisahan pasangan elektron–*hole*, serta proses transfer muatan yang berlangsung selama reaksi fotokatalitik pada material $LaTiO_2N$ (Zhang et al., 2023).



Gambar 2. Diagram band gap energi

3.2 Molten Salt

Metode *molten salt* merupakan salah satu metode sintesis yang banyak digunakan dalam bidang kimia material untuk menghasilkan senyawa anorganik dengan kristalinitas yang baik dan kemurnian fase yang tinggi. Metode ini memanfaatkan garam yang dilelehkan pada suhu tertentu sehingga membentuk media cair selama proses reaksi berlangsung. Berbeda dengan metode reaksi padatan konvensional yang hanya mengandalkan kontak antarpartikel padat, metode *molten salt* memungkinkan terjadinya perpindahan ion yang lebih cepat karena adanya fase cair yang mengelilingi reaktan. Kondisi tersebut dapat meningkatkan peluang terjadinya tumbukan efektif antarspesies reaktan sehingga proses pembentukan material berlangsung lebih efisien. (Zhang et al., 2019).

Prinsip dasar metode *molten salt* adalah penggunaan garam sebagai media reaksi pada suhu di atas titik leburnya. Ketika garam mengalami pelelehan, terbentuk fase cair yang memiliki mobilitas ion lebih tinggi dibandingkan fase

padat. Dalam keadaan tersebut ion-ion dari prekursor dapat bergerak lebih bebas sehingga proses difusi menjadi lebih cepat. Peningkatan laju difusi ini berperan penting dalam mempercepat pembentukan fase target karena jarak yang harus ditempuh ion selama reaksi menjadi lebih pendek. Selain itu, fase cair yang terbentuk juga dapat meningkatkan homogenitas campuran sehingga distribusi unsur penyusun material menjadi lebih merata selama proses sintesis berlangsung (Liu et al., 2020).

Dibandingkan metode reaksi padatan (*solid-state reaction*) metode *molten salt* memiliki beberapa keunggulan yang menjadikannya banyak digunakan dalam penelitian material. Pada metode reaksi padatan, pembentukan fase sangat dipengaruhi oleh kemampuan ion untuk berdifusi melalui batas butir kristal yang umumnya berlangsung lambat. Akibatnya, proses sintesis sering memerlukan suhu yang sangat tinggi dan waktu pemanasan yang relatif lama. Sebaliknya, keberadaan garam cair pada metode *molten salt* mampu mempercepat perpindahan ion sehingga pembentukan fase dapat berlangsung lebih cepat. Kondisi ini tidak hanya membantu menurunkan energi yang dibutuhkan selama sintesis, tetapi juga dapat mengurangi terbentuknya fase pengotor yang sering muncul akibat reaksi yang tidak berlangsung sempurna (Peng et al., 2021).

Keberhasilan sintesis menggunakan metode *molten salt* sangat dipengaruhi oleh pemilihan jenis garam yang digunakan. Garam yang dipilih harus memiliki titik lebur yang sesuai dengan suhu sintesis, stabil pada kondisi pemanasan, serta tidak bereaksi dengan material yang akan dibentuk. Salah satu sistem garam yang banyak digunakan adalah campuran LiCl dan KCl. Campuran ini memiliki titik lebur eutektik yang lebih rendah dibandingkan masing-masing garam penyusunnya sehingga mampu membentuk fase cair pada suhu yang relatif lebih rendah. Selain itu, sistem LiCl–KCl memiliki kestabilan termal yang baik dan mudah dipisahkan dari produk akhir melalui proses pencucian menggunakan air deionisasi setelah sintesis selesai dilakukan (Zhao et al., 2022).

Selama proses sintesis garam cair tidak hanya berfungsi sebagai media reaksi tetapi juga berperan dalam proses pembentukan kristal. Ketika suhu meningkat dan garam mulai meleleh, sebagian ion dari prekursor akan terdispersi

ke dalam medium cair. Pada kondisi tertentu akan terjadi pembentukan inti kristal (*nucleation*) yang kemudian diikuti oleh proses pertumbuhan kristal (*crystal growth*). Karena ion-ion dapat bergerak lebih mudah di dalam fase cair, proses pertumbuhan kristal berlangsung secara lebih teratur dibandingkan sistem padatan. Akibatnya, material yang dihasilkan umumnya memiliki ukuran kristalit yang lebih besar dan tingkat kristalinitas yang lebih tinggi. Kristalinitas yang baik sangat penting karena berhubungan langsung dengan sifat elektronik, optik, dan stabilitas material yang dihasilkan (Wang et al., 2020).

Selain memengaruhi kristalinitas metode *molten salt* juga dapat memberikan pengaruh terhadap morfologi dan ukuran partikel material. Pertumbuhan kristal yang berlangsung dalam medium cair cenderung menghasilkan distribusi ukuran partikel yang lebih seragam dibandingkan metode konvensional. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa penggunaan garam cair dapat mengurangi gumpalan partikel karena setiap partikel tumbuh dalam lingkungan reaksi yang lebih homogen. Morfologi yang lebih terkontrol sangat penting pada material semikonduktor karena luas permukaan dan bentuk partikel dapat memengaruhi proses adsorpsi, transfer muatan, dan aktivitas fotokatalitik material tersebut (Li et al., 2021).

Metode *molten salt* pada termodinamika juga memberikan keuntungan karena mampu menurunkan hambatan energi yang diperlukan selama proses pembentukan fase. Pada suhu tinggi, ion-ion yang berada dalam medium cair memiliki energi kinetik yang lebih besar sehingga reaksi dapat berlangsung menuju keadaan yang lebih stabil dengan lebih cepat. Keberadaan garam cair membantu mempercepat tercapainya kesetimbangan sistem dan meningkatkan kemungkinan terbentuknya fase yang diinginkan. Oleh karena itu, metode ini sering digunakan untuk sintesis material yang memiliki struktur kompleks atau membutuhkan kondisi reaksi yang sulit dicapai melalui metode sintesis lainnya (Peng et al., 2021).

Pada sintesis material oksinitrida metode *molten salt* menjadi salah satu pendekatan yang menarik karena mampu meningkatkan kualitas kristal material yang dihasilkan. Material oksinitrida umumnya memerlukan suhu tinggi selama

proses pembentukan fase agar atom nitrogen dapat masuk ke dalam struktur kristal. Penggunaan medium garam cair dapat membantu mempercepat proses difusi unsur penyusun sehingga pembentukan fase oksinitrida berlangsung lebih efektif. Selain itu, distribusi unsur yang lebih merata selama sintesis dapat membantu mengurangi terbentuknya fase samping yang tidak diinginkan. Beberapa penelitian melaporkan bahwa penggunaan metode *molten salt* pada sintesis material berbasis titanium menghasilkan kristalinitas yang lebih tinggi serta meningkatkan performa fotokatalitik dibandingkan metode reaksi padatan biasa (Zhao et al., 2022).

Metode *molten salt* juga digunakan sebagai sintesis material $LaTiO_2N$ dengan bantuan campuran garam LiCl–KCl sebagai media reaksi. Penggunaan sistem garam tersebut diharapkan dapat membantu proses pembentukan fase $LaTiO_2N$ melalui peningkatan mobilitas ion selama pemanasan berlangsung. Selain itu, metode ini juga diharapkan mampu menghasilkan material dengan kristalinitas yang lebih baik dan ukuran partikel yang lebih seragam. Karakteristik tersebut penting karena sifat fotoelektrokimia $LaTiO_2N$ sangat dipengaruhi oleh kualitas kristal, morfologi partikel, serta efisiensi transfer muatan yang terjadi di dalam material.

3.3 XRD

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan salah satu teknik karakterisasi yang paling sering digunakan dalam penelitian material padat, terutama untuk mengetahui bagaimana atom-atom tersusun dalam suatu kisi kristal. Dalam konteks kimia material, XRD tidak hanya dipakai untuk mengidentifikasi fase, tetapi juga untuk memahami kualitas kristalinitas, tingkat kemurnian, serta perubahan struktur akibat proses sintesis atau modifikasi seperti doping dan substitusi unsur (Holzwarth & Gibson, 2019).

Prinsip dasar dari XRD didasarkan pada hamburan elastik sinar-X oleh bidang-bidang atom dalam kristal yang tersusun secara periodik. Ketika berkas sinar-X mengenai sampel padatan kristalin maka sebagian radiasi akan dipantulkan oleh bidang kristal yang berbeda dan pada kondisi tertentu akan terjadi pengutatan gelombang yang menghasilkan puncak difraksi yang sudah dijelaskan pada

Hukum Bragg, yaitu $n\lambda = 2d \sin \theta$, di mana λ merupakan panjang gelombang sinar-X, d adalah jarak antar bidang kristal, θ adalah sudut difraksi, dan n merupakan bilangan bulat (Pecharsky & Zavalij, 2020). Substitusi ini tidak mengubah struktur dasar perovskit secara signifikan, namun menyebabkan distorsi kisi akibat perbedaan ukuran ionik dan sifat elektronegativitas antara oksigen dan nitrogen. Distorsi tersebut biasanya teramati dalam bentuk pergeseran kecil pada posisi puncak difraksi (2θ), yang menjadi indikator adanya perubahan parameter kisi akibat substitusi unsur (Takata et al., 2020).

Selain digunakan untuk identifikasi fase pertama analisis XRD juga berfungsi untuk mengevaluasi kemurnian fase hasil sintesis. Pada material $LaTiO_2N$ keberadaan puncak tambahan di luar pola difraksi standar dapat menunjukkan adanya fase pengotor seperti $La_2Ti_2O_7$, TiO_2, atau fase lain yang terbentuk akibat reaksi tidak sempurna selama proses sintesis. Keberadaan fase sekunder ini tidak dapat diabaikan karena dapat memengaruhi sifat elektronik material secara keseluruhan, terutama dalam aplikasi fotokatalisis, di mana fase pengotor dapat bertindak sebagai pusat rekombinasi muatan yang menurunkan efisiensi reaksi (Wang et al., 2021).

Keterangan pada pola XRD juga dapat digunakan untuk mengetahui ukuran kristalit melalui pelebaran puncak difraksi menggunakan persamaan Scherrer. Semakin kecil ukuran kristalit maka puncak difraksi akan semakin melebar akibat keterbatasan domain kristalin yang teratur. Ukuran kristalit ini memiliki korelasi langsung dengan luas permukaan aktif material, yang pada sistem fotokatalis dapat memengaruhi jumlah situs aktif yang tersedia untuk reaksi redoks. Namun ukuran kristalit yang terlalu kecil juga dapat meningkatkan jumlah cacat kristal yang berpotensi menjadi pusat rekombinasi muatan, sehingga perlu dikendalikan secara optimal dalam proses sintesis (Chen et al., 2020).

Analisis XRD juga memungkinkan evaluasi adanya strain atau regangan dalam struktur kristal. Strain ini muncul akibat ketidaksesuaian ukuran ion atau distorsi kisi yang disebabkan oleh substitusi atom, seperti penggantian oksigen oleh nitrogen dalam struktur perovskit. Perubahan ini dapat menyebabkan

pergeseran parameter kisi serta perubahan distribusi elektron dalam material. Dalam sistem fotokatalis, keberadaan strain dapat memengaruhi struktur pita energi (band gap), sehingga secara tidak langsung berpengaruh terhadap kemampuan material dalam menyerap cahaya tampak (Zhang et al., 2022).

Pada analisis data XRD sering diolah menggunakan metode Rietveld refinement untuk memperoleh informasi struktur yang lebih akurat dan kuantitatif. Metode ini memungkinkan penentuan parameter kisi, posisi atom, serta fraksi fase dengan tingkat ketelitian yang lebih tinggi dibandingkan analisis kualitatif biasa. Pada material kompleks seperti $LaTiO_2N$, pendekatan ini sangat berguna untuk memahami perubahan struktur akibat proses nitridasi, serta untuk mengonfirmasi sejauh mana substitusi nitrogen telah berhasil masuk ke dalam kisi kristal tanpa merusak struktur perovskit utama (Li et al., 2021).

XRD tidak hanya berfungsi sebagai metode identifikasi fase, tetapi juga sebagai dasar dalam memahami hubungan antara struktur kristal dan sifat fungsional material. Dalam studi $LaTiO_2N$, informasi dari XRD menjadi sangat penting untuk memastikan bahwa struktur perovskit oksinitrida telah terbentuk dengan baik, memiliki tingkat kemurnian yang tinggi, serta menunjukkan karakteristik kristal yang sesuai untuk aplikasi fotokatalisis berbasis cahaya tampak. Dengan demikian, XRD menjadi salah satu teknik karakterisasi utama yang tidak dapat dipisahkan dalam pengembangan material fotokatalitik berbasis perovskit (Huang et al., 2024).

3.4 XPS

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) merupakan teknik karakterisasi permukaan yang banyak digunakan dalam penelitian material untuk mengetahui komposisi unsur, keadaan kimia, serta lingkungan elektron dari atom-atom yang terdapat pada permukaan material. Teknik ini sangat penting karena berbagai proses yang terjadi pada material fotokatalis umumnya berlangsung di permukaan, sehingga informasi mengenai kondisi kimia permukaan menjadi faktor yang menentukan dalam memahami kinerja material tersebut. Analisis XPS sering

digunakan untuk memberitahu keberhasilan substitusi nitrogen ke dalam struktur kristal serta mengidentifikasi perubahan keadaan oksidasi unsur penyusun yang terjadi selama proses sintesis (Biesinger, 2022).

Prinsip dasar XPS didasarkan pada efek fotolistrik yang dijelaskan oleh Albert Einstein. Ketika permukaan material disinari oleh sinar-X dengan energi tertentu, elektron-elektron inti (core electrons) akan tereksitasi dan terlepas dari atom. Energi kinetik elektron yang keluar kemudian diukur oleh detektor dan digunakan untuk menghitung energi ikat (binding energy) masing-masing unsur. Setiap unsur memiliki nilai energi ikat yang khas sehingga dapat digunakan sebagai identitas untuk menentukan jenis unsur yang terdapat dalam material. Selain itu, pergeseran kecil pada nilai energi ikat juga dapat memberikan informasi mengenai keadaan oksidasi dan lingkungan kimia atom yang dianalisis (Briggs & Grant, 2020).

Salah satu keunggulan XPS adalah kemampuannya untuk memberikan informasi mengenai komposisi kimia pada lapisan permukaan material dengan kedalaman analisis hanya beberapa nanometer. Karakteristik ini menjadikan XPS sangat sesuai untuk penelitian material fotokatalitik karena reaksi penyerapan cahaya, transfer muatan, dan reaksi redoks umumnya terjadi pada bagian permukaan. Oleh karena itu data yang diperoleh dari XPS dapat digunakan untuk memahami hubungan antara sifat permukaan material dengan aktivitas fotokatalitik yang dihasilkan. Informasi ini sering kali tidak dapat diperoleh hanya melalui karakterisasi struktur kristal menggunakan XRD (Seah et al., 2021).

Analisis XPS difokuskan pada unsur-unsur penyusun utama yaitu lantanum (La), titanium (Ti), oksigen (O), dan nitrogen (N). Spektrum Ti_{2p} sering digunakan untuk mengidentifikasi oksidasi titanium yang berada pada Ti^{4+}. Posisi puncak $Ti_{2p3/2}$ dan $Ti_{2p1/2}$ dapat mengetahui keberhasilan pembentukan struktur perovskit serta kemungkinan adanya spesies titanium lain yang terbentuk selama proses sintesis. Keberadaan titanium dalam keadaan oksidasi yang stabil sangat penting karena berhubungan langsung dengan struktur pita energi dan proses transfer elektron pada material fotokatalis (Li et al., 2021).

Analisis spektrum N_{1s} memiliki peran penting dalam karakterisasi material oksinitrida. Pada material $LaTiO_2N$, puncak N_{1s} umumnya muncul pada rentang energi ikat sekitar 395–397 eV yang menunjukkan bahwa atom nitrogen telah berhasil menggantikan sebagian posisi oksigen dalam kisi kristal. Keberadaan nitrogen dalam struktur ini menjadi faktor utama yang menyebabkan penyempitan band gap dibandingkan oksida induknya. Penyempitan band gap tersebut memungkinkan material menyerap cahaya pada wilayah tampak sehingga dapat meningkatkan pemanfaatan energi surya dalam proses fotokatalisis (Takata et al., 2020).

Selain mengidentifikasi nitrogen yang terikat dalam kisi kristal XPS juga dapat membedakan keberadaan spesies nitrogen lain yang mungkin terbentuk selama proses sintesis. Dalam beberapa kasus, proses nitridasi pada suhu tinggi dapat menghasilkan nitrogen yang hanya teradsorpsi di permukaan atau membentuk senyawa samping tertentu. Kondisi ini biasanya ditunjukkan oleh munculnya puncak tambahan pada spektrum N_{1s} dengan posisi energi ikat yang berbeda. Oleh karena itu, interpretasi spektrum nitrogen menjadi aspek penting dalam memastikan bahwa nitrogen benar-benar masuk ke dalam struktur kristal dan bukan hanya berada pada permukaan material (Wang et al., 2022).

Puncak O_{1s} berkaitan dengan oksigen kisi (lattice oxygen), gugus hidroksil permukaan, maupun oksigen yang berasal dari molekul air teradsorpsi. Perbandingan intensitas antara spesies-spesies tersebut dapat digunakan untuk mengevaluasi kondisi permukaan material setelah proses sintesis. Keberadaan gugus hidroksil pada permukaan sering dikaitkan dengan peningkatan aktivitas fotokatalitik karena dapat berperan dalam pembentukan radikal hidroksil yang terlibat dalam reaksi fotokimia (Zhang et al., 2023).

XPS merupakan teknik karakterisasi yang sangat penting dalam penelitian material fotokatalitik karena mampu memberikan informasi mengenai komposisi unsur, keadaan oksidasi, dan lingkungan kimia atom pada permukaan material. Pada sistem $LaTiO_2N$, analisis XPS berperan dalam mengonfirmasi keberhasilan substitusi nitrogen, mengevaluasi keadaan kimia titanium dan lantanum, serta

memahami karakteristik permukaan yang berpengaruh terhadap aktivitas fotokatalitik. Oleh karena itu, hasil analisis XPS sering digunakan bersama data XRD dan karakterisasi lainnya untuk memperoleh pemahaman yang lebih menyeluruh mengenai hubungan antara struktur, komposisi kimia, dan sifat fungsional material (Biesinger, 2022; Chen et al., 2024).

3.5 SEM

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu teknik karakterisasi material yang digunakan untuk mengamati morfologi permukaan suatu sampel dengan memanfaatkan berkas elektron sebagai sumber pencitraan. Berbeda dengan mikroskop optik yang menggunakan cahaya tampak, SEM menggunakan elektron berenergi tinggi sehingga mampu menghasilkan citra dengan resolusi yang lebih tinggi dan kedalaman fokus yang lebih besar. Kemampuan tersebut menjadikan SEM sebagai salah satu instrumen yang paling banyak digunakan dalam bidang ilmu material, kimia, fisika, metalurgi, dan nanoteknologi untuk mempelajari karakteristik permukaan material secara detail (Goldstein et al., 2018).

Dalam penelitian material fotokatalis, informasi mengenai morfologi permukaan memiliki peranan penting karena berkaitan langsung dengan luas permukaan aktif, distribusi ukuran partikel, tingkat aglomerasi, serta jumlah situs aktif yang tersedia untuk berlangsungnya reaksi fotokatalitik. Oleh karena itu, karakterisasi SEM sering digunakan sebagai metode pendukung untuk memahami hubungan antara struktur fisik material dan performa fungsionalnya. Pada material perovskit oksinitrida seperti $LaTi_{1-x}V_xO_2N$, analisis SEM digunakan untuk mengevaluasi pengaruh metode sintesis maupun variasi konsentrasi dopan terhadap karakteristik morfologi yang terbentuk (Hisatomi et al., 2022).

SEM mampu menghasilkan citra tiga dimensi semu (pseudo-three dimensional image) dengan resolusi mencapai skala nanometer. Citra yang dihasilkan memberikan informasi mengenai bentuk partikel, ukuran partikel, porositas, tekstur permukaan, serta tingkat homogenitas suatu material. Informasi

tersebut sangat penting dalam penelitian material karena perubahan morfologi sering kali memengaruhi sifat optik, sifat elektronik, dan aktivitas katalitik suatu material (Reimer & Kohl, 2020).

Prinsip kerja SEM didasarkan pada interaksi antara berkas elektron primer yang dipancarkan oleh sumber elektron dengan atom-atom yang terdapat pada permukaan sampel. Ketika berkas elektron mengenai permukaan material, sebagian energi elektron akan ditransfer ke atom penyusun material sehingga menghasilkan berbagai sinyal yang dapat dideteksi. Sinyal tersebut meliputi elektron sekunder (Secondary Electron/SE), elektron hambur balik (Backscattered Electron/BSE), sinar-X karakteristik, dan elektron Auger. Masing-masing sinyal memberikan informasi yang berbeda mengenai karakteristik sampel yang diamati (Goldstein et al., 2018).

Elektron sekunder merupakan sinyal yang paling umum digunakan dalam pencitraan SEM karena berasal dari lapisan permukaan yang sangat dangkal, yaitu sekitar 1–10 nm dari permukaan sampel. Oleh karena itu, sinyal ini sangat sensitif terhadap perubahan topografi permukaan dan mampu menghasilkan citra morfologi dengan resolusi tinggi. Sementara itu, elektron hambur balik dihasilkan akibat tumbukan elastik antara elektron primer dengan inti atom. Intensitas elektron hambur balik dipengaruhi oleh nomor atom unsur sehingga dapat digunakan untuk membedakan daerah yang memiliki komposisi berbeda dalam suatu material (Reimer & Kohl, 2020).

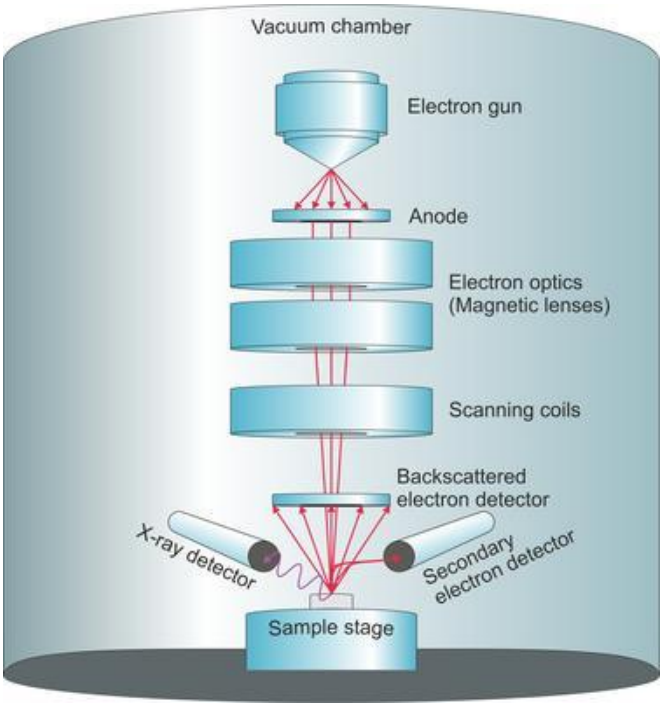
Selain menghasilkan citra morfologi, interaksi elektron dengan material juga menghasilkan sinar-X karakteristik yang dapat dianalisis menggunakan Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Analisis ini memungkinkan identifikasi unsur-unsur penyusun material secara kualitatif maupun semi-kuantitatif. Dengan demikian, SEM tidak hanya memberikan informasi mengenai bentuk dan ukuran partikel, tetapi juga informasi komposisi unsur yang terdapat pada permukaan material (Newbury & Ritchie, 2020).

Instrumen SEM terdiri atas beberapa komponen utama yang bekerja secara terintegrasi untuk menghasilkan citra dengan resolusi tinggi. Komponen pertama adalah electron gun yang berfungsi sebagai sumber elektron. Electron gun menghasilkan berkas elektron yang kemudian dipercepat menggunakan tegangan tinggi, umumnya berkisar antara 1–30 kV. Sumber elektron yang digunakan dapat berupa tungsten filament, LaB_6 filament, maupun field emission gun (FEG) yang memiliki tingkat kecerahan lebih tinggi (Goldstein et al., 2018).

Setelah dihasilkan oleh electron gun, elektron akan melewati sistem lensa elektromagnetik yang terdiri atas lensa kondensor dan lensa objektif. Lensa kondensor berfungsi untuk mengatur diameter berkas elektron, sedangkan lensa objektif berfungsi memfokuskan berkas elektron tepat pada permukaan sampel. Fokus yang baik sangat diperlukan untuk menghasilkan citra dengan resolusi tinggi dan tingkat ketajaman yang optimal (Reimer & Kohl, 2020).

Komponen berikutnya adalah scanning coil, yaitu kumparan elektromagnetik yang berfungsi menggerakkan berkas elektron secara raster atau baris demi baris pada permukaan sampel. Ketika berkas elektron dipindai ke seluruh permukaan, sinyal yang dihasilkan pada setiap titik akan direkam oleh detektor dan disusun menjadi citra digital. Proses pemindaian yang sangat cepat memungkinkan terbentuknya citra permukaan material secara real-time (Zhou et al., 2021).

Selain itu SEM juga dilengkapi dengan berbagai jenis detektor seperti detektor elektron sekunder, detektor elektron hambur balik, dan detektor EDS. Detektor-detektor tersebut berfungsi menangkap sinyal yang dihasilkan dari interaksi elektron dengan sampel dan mengubahnya menjadi data yang dapat ditampilkan pada monitor komputer (Newbury & Ritchie, 2020).



Gambar 3. Skema komponen internal dan instrumentasi berkas elektron pada sistem Scanning Electron Microscopy (SEM) (Zhou et al., 2007)

Cara kerja SEM diawali dengan pembentukan berkas elektron oleh electron gun. Elektron yang dihasilkan kemudian dipercepat menggunakan medan listrik bertegangan tinggi sehingga memiliki energi yang cukup untuk berinteraksi dengan material. Berkas elektron tersebut selanjutnya difokuskan oleh lensa elektromagnetik hingga membentuk titik elektron yang sangat kecil pada permukaan sampel (Goldstein et al., 2018).

Setelah mencapai permukaan sampel, scanning coil akan menggerakkan berkas elektron secara sistematis sehingga seluruh area permukaan dapat dipindai. Ketika elektron mengenai sampel, akan terjadi berbagai interaksi yang menghasilkan sinyal berbeda. Sinyal tersebut kemudian diterima oleh detektor dan diubah menjadi sinyal listrik yang selanjutnya diproses oleh komputer menjadi citra digital dengan tingkat pembesaran tertentu (Reimer & Kohl, 2020).

Karena elektron mudah berinteraksi dengan molekul udara, seluruh proses penelitian dilakukan dalam ruang vakum. Kondisi vakum memungkinkan elektron bergerak bebas tanpa mengalami hamburan yang dapat menurunkan kualitas citra.

Oleh karena itu, sistem vakum merupakan salah satu komponen penting dalam instrumen SEM (Newbury & Ritchie, 2020).

SEM memiliki beberapa kelebihan, antara lain resolusi tinggi, kedalaman fokus yang besar, kemampuan menghasilkan citra morfologi dengan detail yang baik, serta dapat dikombinasikan dengan EDS untuk analisis unsur. Keunggulan tersebut menjadikan SEM sebagai salah satu teknik karakterisasi yang paling banyak digunakan dalam penelitian material modern (Goldstein et al., 2018).

Meskipun demikian, SEM juga memiliki beberapa keterbatasan. Pengamatan harus dilakukan dalam kondisi vakum sehingga kurang sesuai untuk sampel yang mudah menguap atau tidak stabil. Selain itu, informasi yang diperoleh umumnya terbatas pada permukaan material dan tidak mampu memberikan informasi struktur internal secara langsung sebagaimana TEM. Sampel nonkonduktif juga memerlukan tahap pelapisan tambahan sebelum dilakukan pengamatan (Reimer & Kohl, 2020).

3.6 Spektroskopi UV-Vis

UV-Visible Spectroscopy merupakan Teknik yang digunakan untuk mengkaji interaksi antara radiasi elektromagnetik pada daerah ultraviolet (200–400 nm) dan cahaya tampak (400–800 nm) dengan suatu material. Teknik ini banyak digunakan dalam bidang kimia material, khususnya pada studi semikonduktor dan fotokatalis, karena mampu memberikan informasi mengenai sifat optik, transisi elektronik, serta kemampuan material dalam menyerap cahaya. Dalam material fotokatalitik, karakteristik serapan ini sangat penting karena berkaitan langsung dengan kemampuan material dalam mengaktivasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi ketika dikenai energi foton, yang pada akhirnya menentukan performa fotokatalitiknya (Chen et al., 2021; Zhang et al., 2022).

Prinsip dasar dari spektroskopi UV-Vis adalah penyerapan energi foton oleh elektron dalam atom atau molekul ketika sampel disinari oleh cahaya dengan panjang gelombang tertentu. Energi foton yang diserap menyebabkan elektron berpindah dari keadaan dasar menuju keadaan tereksitasi. Dalam material

semikonduktor seperti oksida logam atau oksinitrida, interaksi antara orbital logam dan oksigen/nitrogen sangat mempengaruhi posisi pita energi sehingga berdampak pada kemampuan absorpsi cahaya (Kumar et al., 2020; Liu et al., 2023).

Secara teoritis, hubungan energi dan panjang gelombang dinyatakan melalui persamaan $E = \frac{hc}{\lambda}$, di mana energi foton berbanding terbalik dengan panjang gelombang. Hal ini menunjukkan bahwa cahaya dengan panjang gelombang lebih pendek memiliki energi lebih besar dan mampu mengeksitasi elektron ke tingkat energi yang lebih tinggi. Selain itu, dalam analisis kuantitatif, spektroskopi UV-Vis mengikuti Hukum Lambert-Beer yang dinyatakan sebagai $A = \varepsilon bc$, di mana absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi spesies penyerap, koefisien absorptivitas molar, dan panjang lintasan cahaya. Prinsip ini tidak hanya digunakan dalam analisis larutan, tetapi juga menjadi dasar dalam interpretasi sifat optik material semikonduktor (Skoog et al., 2018; Harris, 2020).

Instrumen UV-Vis spektrofotometer bekerja berdasarkan pengukuran intensitas cahaya sebelum dan sesudah melewati sampel. Sumber cahaya yang digunakan umumnya berupa lampu deuterium untuk daerah UV dan lampu tungsten-halogen untuk daerah tampak yang menghasilkan radiasi kontinu. Cahaya kemudian diarahkan ke monokromator yang berfungsi memisahkan panjang gelombang tertentu menggunakan kisi difraksi atau prisma. Setelah itu, cahaya monokromatik dilewatkan melalui sampel yang ditempatkan dalam kuvet kuarsa, karena material ini tidak menyerap radiasi UV sehingga tidak mengganggu hasil pengukuran. Intensitas cahaya yang keluar dari sampel kemudian ditangkap oleh detektor dan diubah menjadi sinyal listrik untuk diproses menjadi nilai absorbansi (Pavia et al., 2019; Hadi et al., 2022).

Perbandingan intensitas cahaya awal (I_0) dan intensitas cahaya setelah melewati sampel (I) digunakan untuk menentukan transmitansi, yaitu $T = \frac{I}{I_0}$, yang kemudian dikonversi menjadi absorbansi melalui persamaan $A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$. Data yang diperoleh kemudian ditampilkan dalam bentuk spektrum absorbansi terhadap panjang gelombang, yang menggambarkan karakteristik optik material.

Spektrum ini sangat penting dalam studi material semikonduktor karena dapat digunakan untuk mengidentifikasi daerah serapan utama dan mengevaluasi perubahan sifat elektronik akibat modifikasi struktur atau komposisi material (Zhang et al., 2022; Singh et al., 2021).

Dalam aplikasi material fotokatalitik, spektroskopi UV-Vis digunakan untuk menganalisis kemampuan material dalam menyerap cahaya pada daerah UV maupun tampak. Perluasan serapan ke panjang gelombang yang lebih besar (red shift) umumnya mengindikasikan penurunan energi celah pita (band gap), yang berarti material lebih mudah tereksitasi di bawah cahaya tampak. Hal ini menjadi sangat penting dalam pengembangan material fotokatalis berbasis oksida dan oksinitrida karena efisiensi reaksi fotokatalitik sangat dipengaruhi oleh kemampuan material dalam memanfaatkan cahaya tampak (Li et al., 2023; Wang et al., 2024).

3.7 Reaksi Fotokatalitik

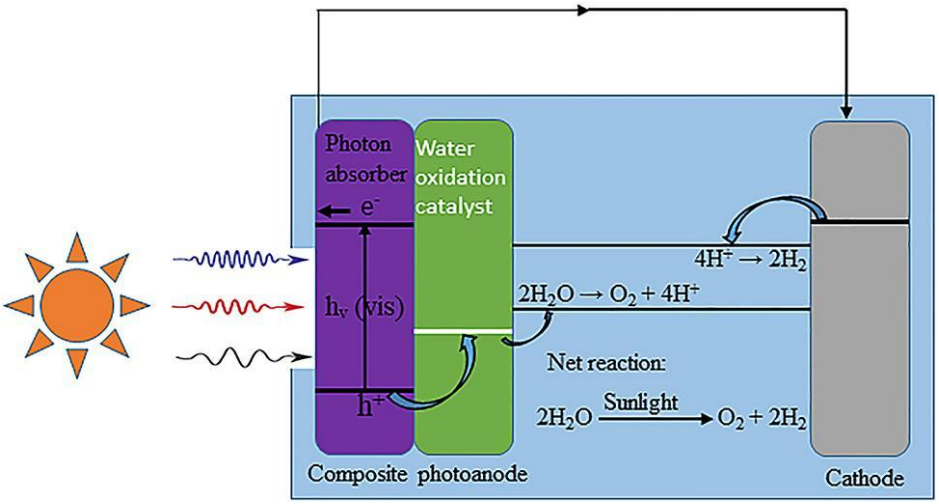
Reaksi fotokatalitik merupakan proses konversi energi cahaya menjadi energi kimia dalam bentuk hidorgen melalui reaksi redoks yang melibatkan air sebagai sumber proton. Proses ini terdiri dari dua reaksi utama, yaitu reaksi reduksi proton menjadi hydrogen (H_2) dan reaksi oksidasi air menjadi oksigen (O_2). Kedua reaksi ini terjadi secara simultan pada permukaan material semikonduktor yang disinari cahaya (Hisatomi et al., 2017).

Ketika material semikonduktor seperti $LaTiO_2N$ disinari cahaya dengan energi yang lebih besar atau sama dengan gap-nya, elektron pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi, meninggalkan hole pada pita valensi. Elektron yang berada pada pita konduksi kemudian akan berkumpul dalam reaksi reduksi, sedangkan hole akan terlibat dalam reaksi oksidasi. Proses ini sangat bergantung pada kemampuan material dalam memisahkan dan mentransfer muatan (Chen et al., 2017).

Posisi pita energi dapat menjadi faktor penting dalam menentukan kemampuan material dalam melakukan reaksi. Pita konduksi harus berada pada

tingkat energi yang cukup untuk melakukan reaksi reduksi, sedangkan pita valensi harus cukup tinggi untuk mendukung reaksi oksidasi. Material dengan posisi pita energi yang sesuai akan menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih baik.

$LaTiO_2N$ merupakan salah satu material yang memiliki posisi pita energi yang sesuai untuk mendukung proses tersebut. Selain itu, *band gap* yang berada pada wilayah cahaya tampak memungkinkan material memanfaatkan energi cahaya secara lebih luas. Ini menjadi salah satu keunggulan dibandingkan material oksida konvensional yang umumnya hanya aktif pada cahaya ultraviolet (Maeda et al., 2016).



Gambar 4. Reaksi Fotokatalitik water splitting

BAB IV
METODE PENELITIAN

4.1 Peralatan Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu muffle furnace, hotplate stirrer, timbangan analitik (Ohaus), mortar dan pestle, *X-ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Transmission Electron Microscopy*, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), dan Spektrofotometer UV-Vis.

4.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu lanthanum oksida (La_2O_3), titanium dioksida (TiO_2), litium nitride (Li_3N), litium klorida (LiCl), kalium klorida (KCl), aseton (C_3H_6O), akuades (H_2O).

4.3 Prosedur Penelitian

4.3.1 Sintesis Material $LaTiO_2N$

Sintesis material dilakukan dengan metode *molten salt* pada tahap oksidasi. Pertama ditimbang padatan La_2O_3 sebanyak 0,325 gram, TiO_2 sebanyak 0,239 gram, dan Li_3N sebanyak 0,0229 gram, lalu dimasukkan kedalam mortar dan pestle untuk digerus hingga halus dengan perbandingan mol 1 : 3 : 0,66. Kemudian ditambahkan pelarut padat LiCl sebanyak 0,042 gram dan KCl sebanyak 0,298 gram dengan perbandingan mol 1 : 4. Selanjutnya campuran dihomogenkan menggunakan pelarut aseton agar mudah menguap, kemudian dikeringkan dan digerus hingga halus.

Selanjutnya, campuran dipanaskan dalam furnace pada variasi suhu 300 °C, 500 °C, dan 900 °C selama 3 jam. Setelah proses pemanasan selesai, sampel didinginkan hingga suhu ruang, kemudian dicuci menggunakan akuades untuk menghilangkan sisa garam.

4.3.2 Pembuatan Elektroda

Pembuatan elektroda dilakukan menggunakan metode *doctor blade*. Padatan $LaTiO_2N$ di stirrer dengan methanol sebanyak 20 mL selama 30 menit untuk membentuk pasta, kemudian pasta dilapiskan pada substrat logam berupa plat platinum. Elektroda yang telah dilapisi kemudian dikeringkan dan dipanaskan pada suhu 150 °C selama 1 jam untuk meningkatkan daya lekat dan stabilitas lapisan.

4.3.3 Pengujian Fotoelektrokimia

Pengujian sifat fotoelektrokimia dilakukan menggunakan sistem tiga elektroda yang terdiri dari $LaTiO_2N$ sebagai elektroda kerja, logam Pt sebagai elektroda pembanding, dan Ag/AgCl sebagai elektroda pendamping. Pengujian dilakukan dalam larutan elektrolit Na_2SO_4 0,1 M.

Sumber cahaya yang digunakan yaitu cahaya tampak *(visible light)* dengan panjang gelombang 560-620 nm. Pengukuran dilakukan menggunakan potensiostat untuk memperoleh kurva arus-tegangan (I-V) dan mengevaluasi kinerja fotoelektrokimia material.

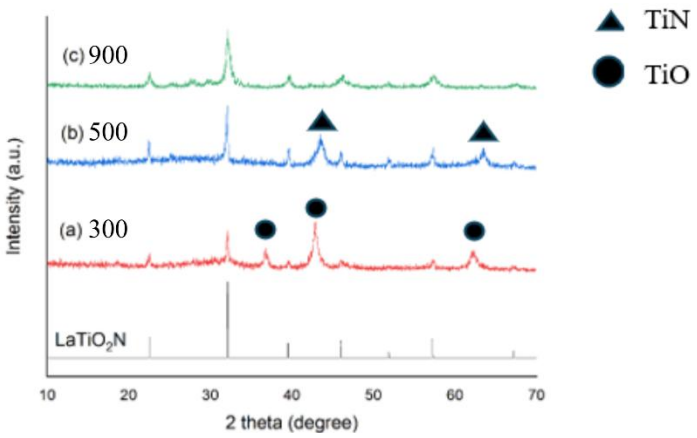
BAB V
HASIL DAN PEMBAHASAN

Telah dilakukan penelitian mengenai sintesis $LaTiO_2N$ menggunakan metode *molten salt* dan uji aktivitas fotokatalitik. Penelitian dilakukan bertujuan untuk mengetahui cara mensintesis material $LaTiO_2N$ melalui metode molten salt, menganalisis struktur kristal dan morfologi material hasil sintesis, dan mengevaluasi aktivitas fotoelektrokimia material dalam aplikasi fotokatalisis.

5.1 Analisis Pembentukan Fase dan Struktur Kristal (XRD)

Karakterisasi struktur kristal material hasil sintesis dilakukan menggunakan teknik *X-ray Diffraction* (XRD) untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk serta mengevaluasi pengaruh suhu dan metode sintesis terhadap struktur kristal. Berdasarkan pola difraksi yang diperoleh, terlihat bahwa pada tahap oksidasi menggunakan metode *molten salt* yang dimana pembentukan fase sangat dipengaruhi oleh suhu sintesis.

Keberhasilan pembentukan $LaTiO_2N$ pada suhu tinggi menunjukkan bahwa metode *molten salt* berperan penting dalam meningkatkan kinetika reaksi melalui peningkatan mobilitas ion dalam medium garam leleh. Garam leleh LiCl-KCl berfungsi sebagai pelarut ionik yang mampu mempercepat proses difusi dan nukleasi kristal, sehingga menghasilkan struktur yang lebih homogen dan kristalin.



Gambar 5. Pola difraksi XRD $LaTiO_2N$ dengan variasi suhu 300 °C, 500 °C, dan 900 °C

Berdasarkan gambar 5, pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa seluruh sampel hasil sintesis memiliki puncak-puncak karakteristik yang relatif sesuai dengan pola standar $LaTiO_2N$ yang ditampilkan pada bagian bawah gambar. Puncak difraksi utama teramati pada daerah 2θ sekitar 22°, 32°, 38°, 43–45°, serta 58–61°. Kesesuaian posisi puncak tersebut mengindikasikan bahwa fase $LaTiO_2N$ telah berhasil terbentuk melalui metode molten salt. Meskipun demikian, terdapat perbedaan yang cukup jelas pada intensitas dan ketajaman puncak difraksi antara sampel (a) yang disintesis pada suhu 300 °C, sampel (b) pada suhu 500 °C, dan sampel (c) pada suhu 900 °C, yang menunjukkan adanya pengaruh suhu sintesis terhadap kualitas kristal yang dihasilkan.

Pada sampel (a) (300 °C), puncak difraksi utama yang muncul di sekitar 32° dan 43° masih memiliki intensitas yang relatif rendah dengan bentuk puncak yang cenderung melebar. Lebarnya puncak difraksi menunjukkan bahwa ukuran kristalit yang terbentuk masih relatif kecil dan tingkat keteraturan struktur kristalnya masih rendah. Kondisi ini terjadi karena energi termal pada suhu 300 °C belum cukup untuk melakukan proses difusi ion secara optimal selama sintesis. Mobilitas ion La^{3+} dan Ti^{4+} yang masih terbatas menyebabkan proses pertumbuhan kristal berlangsung lambat sehingga banyak atom belum menempati posisi kisi yang stabil. Selain itu pada suhu ini proses nitridasi oleh gas NH_3 diperkirakan belum berlangsung secara sempurna karena energi aktivasi yang diperlukan untuk substitusi atom oksigen oleh nitrogen belum sepenuhnya tercapai. Akibatnya, kristalinitas material yang terbentuk masih relatif rendah.

Pada sampel (b) (500 °C), terlihat peningkatan intensitas puncak difraksi terutama pada puncak utama di sekitar 32°. Terjadinya peningkatan intensitas puncak difraksi dikarenakan pelarut padat mulai meleleh, yang dimana titik leleh dari LiCl+KCl yaitu disekitar 500 °C. Selain itu beberapa puncak lain mulai tampak lebih jelas dibandingkan pada sampel (a) peningkatan intensitas menunjukkan bahwa jumlah domain kristalin dalam material meningkat seiring kenaikan suhu sintesis. Pada suhu 500 °C, energi termal yang lebih tinggi meningkatkan laju difusi ion sehingga proses pembentukan dan pertumbuhan kristal berlangsung lebih

efektif. Dalam sistem molten salt, media garam leleh berperan sebagai medium transport massa yang mempercepat perpindahan ion selama reaksi berlangsung. Akibatnya atom-atom penyusun memiliki peluang lebih besar untuk menempati posisi yang sesuai dalam kisi kristal sehingga menghasilkan struktur yang lebih teratur. Selain itu, peningkatan suhu juga meningkatkan efektivitas proses nitridasi yang menyebabkan pembentukan fase $LaTiO_2N$ berlangsung lebih sempurna dibandingkan pada sampel (a).

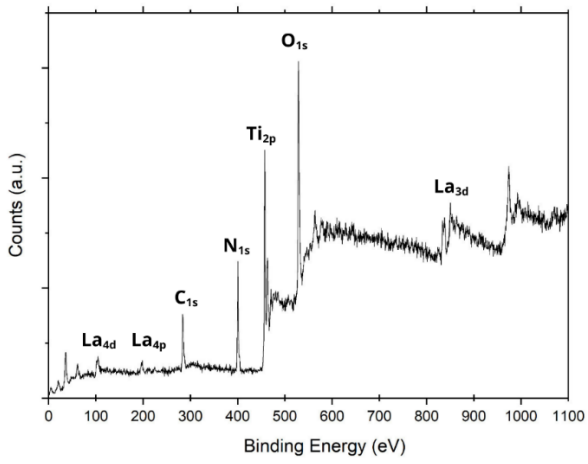
Perubahan yang paling signifikan terlihat pada sampel (c) (900 °C). Pada sampel ini, puncak utama di sekitar 32° memiliki intensitas tertinggi dan bentuk yang paling tajam dibandingkan sampel lainnya. Puncak-puncak pada sekitar 22°, 43°, dan 58° juga terlihat lebih jelas dan terdefinisi dengan baik. Ketajaman puncak menunjukkan bahwa ukuran kristalit meningkat, sedangkan tingginya intensitas puncak menunjukkan peningkatan fraksi fase kristalin dalam material. Kondisi ini mengindikasikan bahwa suhu 900 °C merupakan suhu yang paling efektif untuk mendorong pembentukan fase $LaTiO_2N$ dengan kristalinitas tinggi. Pada suhu tersebut pelarut padat LiCl+KCl sudah meleleh dengan sempurna yang memungkinkan terjadinya reorganisasi kisi kristal secara lebih sempurna sehingga atom-atom penyusun dapat menempati posisi kesetimbangan yang paling stabil. Selain itu proses substitusi oksigen oleh nitrogen berlangsung lebih efektif karena meningkatnya aktivitas spesies nitrogen yang dihasilkan dari dekomposisi NH_3 pada temperatur tinggi.

Jika dibandingkan secara keseluruhan, peningkatan suhu sintesis dari sampel (a) ke sampel (c) menghasilkan peningkatan intensitas dan ketajaman puncak difraksi tanpa menyebabkan pergeseran posisi puncak yang signifikan. Tidak adanya pergeseran puncak menunjukkan bahwa struktur dasar $LaTiO_2N$ tetap stabil selama proses sintesis, sedangkan peningkatan intensitas dan penurunan lebar puncak menunjukkan peningkatan kristalinitas material. Hasil ini mengindikasikan bahwa pengaruh utama kenaikan suhu sintesis bukanlah mengubah struktur kristal, melainkan meningkatkan kualitas kristal yang terbentuk.

Peningkatan kristalinitas yang diamati pada sampel (c) memiliki implikasi penting terhadap sifat fotoelektrokimia $LaTiO_2N$. Kristalinitas yang tinggi umumnya berkaitan dengan berkurangnya jumlah cacat kristal seperti dislokasi, batas butir, maupun vacancy yang dapat berfungsi sebagai pusat rekombinasi elektron-hole. Semakin sedikit pusat rekombinasi yang terbentuk, semakin panjang umur hidup pembawa muatan yang dihasilkan saat material menyerap cahaya. Dengan demikian, peluang elektron dan hole untuk berpartisipasi dalam reaksi redoks di permukaan material menjadi lebih besar. Oleh karena itu, sampel (c) diperkirakan memiliki aktivitas fotoelektrokimia yang lebih baik dibandingkan sampel (a) dan sampel (b), yang sejalan dengan peningkatan kristalinitas yang diamati pada pola difraksi XRD.

5.2 Analisis X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Analisis X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) dilakukan untuk mengetahui komposisi unsur serta keadaan kimia dari material yang dihasilkan. Hasil spektrum XPS menunjukkan perbedaan yang signifikan antara material yang disintesis menggunakan metode satu tahap dan dua tahap. Pada metode satu tahap, tidak ditemukan puncak karakteristik nitrogen (N_{1s}), yang mengindikasikan bahwa atom nitrogen tidak berhasil masuk ke dalam struktur kristal. Hal ini menunjukkan bahwa proses nitridasi tidak berlangsung secara efektif, sehingga produk yang dihasilkan hanya berupa senyawa oksida yang mengandung unsur Li, Ti, dan O.



Gambar 6. Hasil spektrum XPS $LaTiO_2N$

Berdasarkan spektrum pada gambar 6, teramati beberapa puncak karakteristik yang berkaitan dengan unsur lanthanum (La), titanium (Ti), oksigen (O), dan karbon (C). *Binding energy* berfungsi untuk mengidentifikasi unsur, menetukan oksidasi, serta mengetahui perubahan lingkungan berdasarkan posisi puncak spektrumnya. Puncak pada *binding energy* sekitar 102 eV dan 196 eV masing-masing diidentifikasi sebagai puncak La_{4d} dan La_{4p}, yang menunjukkan keberadaan unsur lanthanum dalam material. Munculnya kedua puncak tersebut mengindikasikan bahwa lanthanum berhasil terinkorporasi ke dalam struktur material selama proses sintesis. Lanthanum merupakan komponen penting dalam struktur perovskit karena berperan sebagai kation pada posisi A-site yang berfungsi menjaga kestabilan struktur kristal secara keseluruhan. Keberadaan puncak lanthanum pada spektrum XPS juga menunjukkan bahwa unsur tersebut terdistribusi hingga ke permukaan material sehingga dapat terdeteksi oleh analisis XPS yang bersifat sensitif terhadap lapisan permukaan.

Puncak lain yang teramati pada energi ikat sekitar 285 eV diidentifikasi sebagai puncak C_{1s}. Puncak karbon ini umumnya ditemukan pada hampir seluruh pengukuran XPS dan berasal dari karbon tape yang teradsorpsi pada permukaan material akibat kontak dengan atmosfer selama proses preparasi maupun penyimpanan sampel. Keberadaan puncak C_{1s} tidak selalu menunjukkan bahwa karbon merupakan bagian dari struktur utama material, melainkan lebih sering berkaitan dengan kontaminasi permukaan yang sulit dihindari. Oleh karena itu, puncak karbon pada sekitar 285 eV sering digunakan sebagai standar referensi untuk kalibrasi energi ikat dalam analisis XPS.

Keberadaan unsur titanium ditunjukkan oleh munculnya puncak pada energi ikat sekitar 458 eV yang berkaitan dengan orbital Ti_{2p}. Puncak ini merupakan salah satu puncak utama yang mengonfirmasi keberadaan titanium sebagai komponen penyusun material. Titanium memiliki peran yang sangat penting dalam menentukan sifat elektronik material karena orbital Ti_{3d} berkontribusi terhadap pembentukan pita konduksi. Intensitas puncak Ti_{2p} yang cukup tinggi menunjukkan bahwa unsur titanium terdistribusi dengan baik pada permukaan material. Selain itu

keberadaan titanium yang tetap terdeteksi setelah proses sintesis menunjukkan bahwa struktur dasar material berbasis titanat berhasil dipertahankan tanpa mengalami degradasi yang signifikan.

Puncak dengan intensitas tertinggi pada spektrum terletak pada energi ikat sekitar 530 eV yang diidentifikasi sebagai puncak O_{1s}. Tingginya intensitas puncak ini menunjukkan bahwa oksigen merupakan unsur yang dominan pada permukaan material. Dominasi oksigen merupakan karakteristik yang umum ditemukan pada material berbasis oksida karena atom oksigen berperan sebagai anion utama dalam struktur kristal. Keberadaan oksigen dalam jumlah yang besar menunjukkan bahwa kerangka struktur material masih didominasi oleh ikatan logam oksigen yang membentuk jaringan kristal utama. Tingginya intensitas puncak O_{1s} juga mengindikasikan bahwa proses sintesis berhasil menghasilkan material dengan struktur oksida yang stabil.

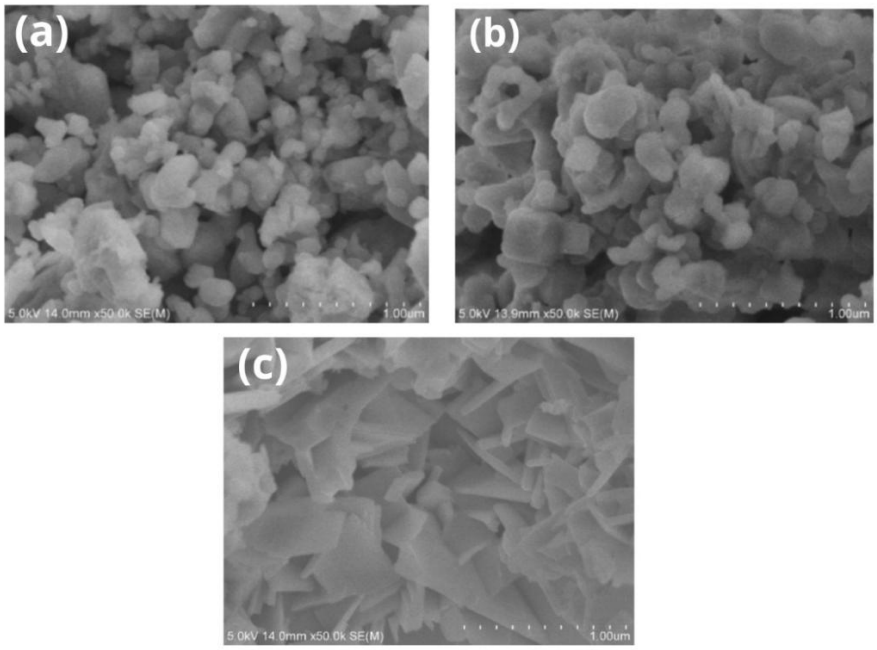
Pada daerah energi ikat yang lebih tinggi, terlihat dua puncak yang cukup intens pada sekitar 835 eV dan 852 eV. Munculnya pasangan puncak ini semakin memperkuat identifikasi keberadaan unsur La dalam material. Selain itu, pada daerah sekitar 995-1005 eV juga terlihat sinyal yang berkaitan dengan fitur satelit atau transisi Auger dari lanthanum. Kemunculan fitur ini sering ditemukan pada material yang mengandung unsur tanah jarang dan menjadi salah satu karakteristik tambahan yang mendukung keberadaan lanthanum dalam sampel.

Kesimpulan hasil analisis XPS menunjukkan bahwa permukaan sampel (a) tersusun oleh unsur-unsur utama berupa La, Ti, dan O yang sesuai dengan komposisi material target hasil sintesis. Kehadiran puncak La 4d pada sekitar 102 eV, La_{4p} pada 196 eV, C_{1s} pada 285 eV, Ti_{2p} pada 458 eV, O_{1s} pada 530 eV, serta pasangan puncak La_{3d} pada 835 eV dan 852 eV mengonfirmasi keberadaan unsur-unsur penyusun material. Tidak ditemukannya puncak pengotor yang dominan pada spektrum menunjukkan bahwa material yang diperoleh memiliki tingkat kemurnian yang cukup baik. Hasil ini mendukung karakterisasi XRD yang sebelumnya menunjukkan keberhasilan pembentukan fase kristalin material, sehingga dapat

disimpulkan bahwa sintesis yang dilakukan berhasil menghasilkan material dengan komposisi unsur yang sesuai dengan struktur lanthanum titanat yang diharapkan.

5.3 Analisis Morfologi dan Struktur Mikro (SEM dan TEM)

Karakterisasi morfologi dilakukan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM), sedangkan analisis struktur mikro dilakukan menggunakan Transmission Electron Microscopy (TEM). Hasil pengamatan SEM menunjukkan bahwa morfologi partikel sangat dipengaruhi oleh suhu sintesis pada tahap oksidasi.



Gambar 7. Citra SEM (a) 300 °C, (b) 500 °C, dan (c) 900 °C

Pada citra (a) yang disintesis pada suhu 300 °C, material tersusun atas partikel-partikel kecil yang berbentuk tidak beraturan dan saling menggumpal membentuk agregat yang cukup rapat. Morfologi granular yang masih dominan menunjukkan bahwa proses pertumbuhan kristal belum berlangsung secara optimal. Partikel-partikel primer yang terbentuk masih berukuran relatif kecil dan belum mengalami perkembangan struktur yang jelas. Tingginya tingkat aglomerasi pada sampel ini dapat dikaitkan dengan energi permukaan partikel yang masih tinggi. Partikel berukuran kecil cenderung memiliki luas permukaan spesifik yang besar

sehingga energi permukaannya meningkat. Untuk menurunkan energi bebas sistem, partikel-partikel tersebut akan saling bergabung dan membentuk aglomerat yang lebih besar. Selain itu, suhu sintesis yang relatif rendah menyebabkan mobilitas atom selama proses kristalisasi masih terbatas sehingga pertumbuhan kristal berlangsung secara lambat dan menghasilkan morfologi yang kurang teratur.

Pada citra (b) yang disintesis pada suhu 500 °C, masih terlihat adanya morfologi yang serupa dengan sampel (a), namun ukuran partikel tampak sedikit lebih besar dan bentuk partikel mulai menunjukkan perkembangan yang lebih jelas. Beberapa partikel terlihat mengalami proses koalesensi sehingga membentuk struktur yang lebih padat dibandingkan sampel sebelumnya. Kondisi ini menunjukkan bahwa peningkatan suhu sintesis telah meningkatkan laju difusi atom selama proses pembentukan kristal. Dengan meningkatnya mobilitas atom, proses pertumbuhan kristal berlangsung lebih efektif sehingga ukuran partikel bertambah dan batas antarpartikel mulai mengalami penyatuan. Namun tingkat aglomerasi pada sampel (b) masih cukup tinggi sehingga morfologi partikel belum dapat diamati secara jelas. Hal ini memperkirakan bahwa energi yang diberikan belum cukup untuk menghasilkan pertumbuhan kristal yang sempurna yang terjadi pada suhu yang lebih tinggi.

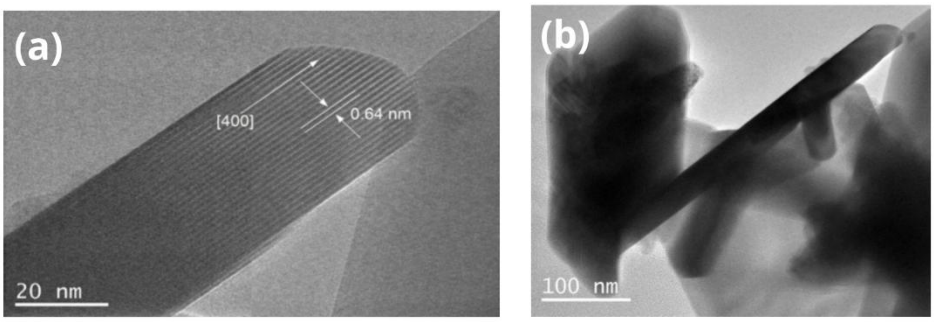
Perubahan morfologi yang paling signifikan terlihat pada citra (c) yang disintesis pada suhu 900 °C. Pada sampel ini tidak lagi didominasi oleh butiran-butiran, melainkan oleh struktur berbentuk lembaran atau plate-like yang tersusun secara bertumpuk. Morfologi plate-like tersebut menunjukkan bahwa proses pertumbuhan kristal berlangsung secara lebih teratur. Pada suhu 900 °C energi termal yang tinggi menunjukkan atom-atom penyusun untuk berpindah menuju posisi yang paling stabil secara termodinamika. Maka dari itu pertumbuhan kristal berlangsung secara lebih teratur dan menghasilkan bidang-bidang kristal dengan baik. Munculnya struktur plate-like pada sampel (c) juga sama dengan hasil XRD yang menunjukkan peningkatan kristalinitas melalui munculnya puncak difraksi yang lebih tajam dan intens.

Perbedaan morfologi antara sampel (a), (b), dan (c) menunjukkan bahwa suhu sintesis memiliki peranan penting dalam mengontrol mekanisme nukleasi dan pertumbuhan kristal. Pada suhu yang lebih rendah proses nukleasi berlangsung lebih dominan dibandingkan pertumbuhan kristal sehingga menghasilkan banyak partikel kecil yang saling berkumpul. Lalu pada suhu yang lebih tinggi laju pertumbuhan kristal menjadi lebih dominan sehingga terbentuk kristal dengan ukuran yang lebih besar dan morfologi yang lebih teratur.

Perubahan morfologi struktur plate-like pada sampel (c) yang berkembang dengan baik dapat menyediakan jalur elektron yang berkelanjutan dibandingkan struktur butiran yang berkumpul. Selain itu, ruang antar lembaran yang terbentuk pada struktur plate-like dapat meningkatkan elektrolit terhadap permukaan aktif material sehingga memperbesar jumlah reaksi yang tersedia. Dengan demikian morfologi sampel (c) diketahui lebih mendukung proses transfer muatan dan reaksi fotokatalitik dibandingkan morfologi yang diamati pada sampel (a) maupun sampel (b).

Kesimpulan dari hasil karakterisasi SEM yaitu menunjukkan bahwa peningkatan suhu sintesis dari 300 °C menjadi 900 °C menyebabkan transformasi morfologi dari agregat partikel granular menjadi struktur plate-like yang lebih teratur. Perubahan ini menunjukkan bahwa suhu tinggi tidak hanya meningkatkan kristalinitas material sebagaimana ditunjukkan oleh hasil XRD, tetapi juga mendorong terbentuknya morfologi yang lebih menguntungkan untuk aplikasi fotoelektrokimia dan fotokatalitik.

Selanjutnya dilakukan analisis struktur mikro dilakukan menggunakan Transmission Electron Microscopy (TEM) untuk mengamati morfologi partikel, ukuran, dan kerapatan struktur kristal pada skala nanometer.



Gambar 8. Gambar TEM dari $LaTiO_2N$ yang disintesis pada suhu 900 °C

Pada gambar 8(a), terlihat bahwa partikel memiliki bentuk memanjang menyerupai batang (*rod-like morphology*) dengan permukaan yang relatif halus dan batas partikel yang jelas. Pada bagian ujung partikel tampak pola garis-garis sejajar (*lattice fringes*) yang tersusun secara teratur. Kemunculan *lattice fringes* merupakan indikasi bahwa material memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi. Pola kisi yang masih terlihat jelas hingga mendekati permukaan menunjukkan bahwa kristal terbentuk dengan baik dan hanya mengandung sedikit cacat struktur. Kondisi ini mengindikasikan bahwa proses sintesis yang dilakukan mampu menghasilkan kristal dengan keteraturan atom yang baik.

Jarak antar bidang kisi (*interplanar spacing*) yang diukur dari citra TEM sebesar 0,64 nm. Nilai tersebut berkaitan dengan jarak antar bidang kristal tertentu yang menyusun struktur material. Besarnya jarak antar bidang tersebut menunjukkan bahwa atom-atom di dalam kristal tersusun secara periodik sehingga menghasilkan pola difraksi elektron yang teratur. Selain itu, arah pertumbuhan kristal ditunjukkan oleh indeks (400), yang mengindikasikan bahwa pertumbuhan partikel berlangsung secara dominan sepanjang arah kristalografi tersebut. Pertumbuhan satu arah seperti ini umumnya terjadi ketika laju pertumbuhan pada satu bidang kristal lebih tinggi dibandingkan bidang lainnya, sehingga menghasilkan morfologi anisotropik berupa batang.

Terbentuknya morfologi batang pada material dipengaruhi oleh perbedaan energi permukaan setiap bidang kristal selama proses pertumbuhan. Bidang kristal yang memiliki energi permukaan lebih tinggi cenderung mengalami pertumbuhan

lebih cepat untuk menurunkan energi sistem secara keseluruhan. Akibatnya, pertumbuhan kristal berlangsung secara preferensial pada arah tertentu sehingga menghasilkan partikel dengan dimensi memanjang. Selain itu, kondisi sintesis seperti temperatur reaksi, lama pemanasan, serta mekanisme difusi ion selama proses pembentukan kristal turut memengaruhi terbentuknya morfologi tersebut.

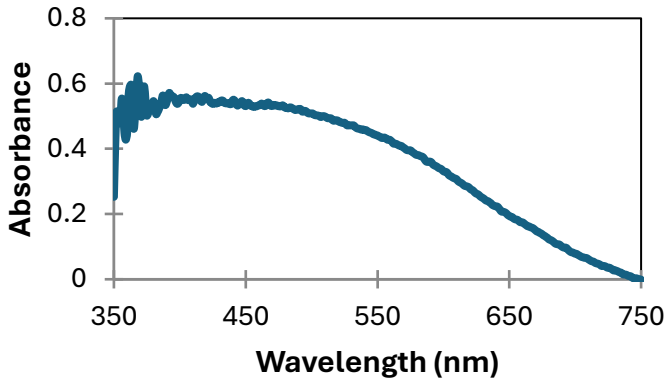
Pada Gambar 8(b) morfologi batang dapat diamati meskipun menggunakan pembesaran yang lebih rendah. Beberapa partikel tampak saling bersentuhan dan membentuk aglomerasi. Fenomena aglomerasi ini umum dijumpai pada material berukuran nano karena partikel memiliki energi permukaan yang tinggi. Untuk menurunkan energi bebas sistem, partikel-partikel tersebut cenderung saling menempel melalui interaksi gaya van der Waals sehingga terbentuk kumpulan partikel yang lebih besar. Meskipun demikian, bentuk dasar partikel berupa batang masih dapat diketahui dengan jelas, menunjukkan bahwa proses aglomerasi tidak mengubah morfologi utama material yang telah terbentuk.

Keberadaan partikel berbentuk batang diperkirakan memberikan keuntungan terhadap sifat fungsional material. Struktur satu dimensi menyediakan jalur transport elektron yang lebih kontinu dibandingkan partikel berbentuk granular, sehingga peluang terjadinya hamburan elektron akibat banyaknya batas butir menjadi lebih kecil. Dengan demikian, perpindahan pembawa muatan dari bagian dalam kristal menuju permukaan dapat berlangsung lebih efisien. Pada material fotokatalis seperti $LaTiO_2N$, kondisi ini berpotensi meningkatkan pemisahan pasangan elektron–hole serta menekan rekombinasi muatan, sehingga aktivitas fotokatalitik dapat meningkat.

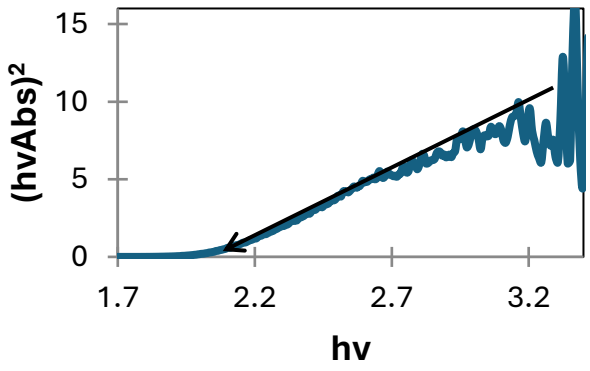
Kesimpulan dari hasil karakterisasi TEM menunjukkan bahwa material yang berhasil disintesis memiliki kristalinitas yang baik, ditandai dengan munculnya *lattice fringes* yang jelas, nilai jarak antar bidang kisi sebesar 0,64 nm, serta pertumbuhan kristal yang dominan pada arah (400). Morfologi berbentuk batang yang dihasilkan menunjukkan bahwa proses sintesis mampu mengendalikan pertumbuhan kristal secara anisotropik

5.4 Analisis Sifat Optik dan Energi Celah Pita (UV-Vis)

Analisis sifat optik material dilakukan menggunakan spektroskopi UV-Vis. Berdasarkan hasil analisis tauc plot, diperoleh bahwa material $LaTiO_2N$ memiliki nilai band gap sekitar 2,1 eV.



Gambar 9. Panjang gelombang UV-Vis dari sampel $LaTiO_2N$



Gambar 10. Tauc plot

Berdasarkan spektrum absorbansi pada Gambar 9, diketahui memiliki kemampuan penyerapan cahaya yang cukup tinggi pada rentang panjang gelombang sekitar 350-550 nm dengan nilai absorbansi yang relatif stabil pada kisaran 0,5-0,6. Tingginya absorbansi pada daerah tersebut menunjukkan bahwa material mampu menyerap energi cahaya secara efektif. Seiring bertambahnya panjang gelombang, absorbansi material mulai mengalami penurunan secara bertahap hingga mendekati nol pada panjang gelombang sekitar 750 nm. Penurunan

absorbansi ini menunjukkan bahwa energi foton yang diterima material semakin kecil sehingga tidak lagi cukup untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi.

Bentuk spektrum yang diperoleh menunjukkan bahwa material memiliki daerah serapan yang cukup luas pada wilayah cahaya tampak. Tepi serapan terlihat berada pada daerah sekitar 550-600 nm yang mengindikasikan bahwa material mampu memanfaatkan cahaya tampak sebagai sumber energi untuk menghasilkan pasangan elektron-hole. Karakteristik ini merupakan salah satu keunggulan material $LaTiO_2N$ dibandingkan material oksida yang hanya aktif pada daerah ultraviolet. Kemampuan menyerap cahaya hingga wilayah tampak menunjukkan bahwa modifikasi struktur melalui pembentukan oksinitrida berhasil meningkatkan respons optik material terhadap cahaya.

Luasnya daerah serapan cahaya tampak pada material $LaTiO_2N$ berkaitan dengan keberadaan atom nitrogen dalam struktur kristal. Selama proses nitridasi, sebagian atom oksigen digantikan oleh atom nitrogen sehingga terjadi perubahan pada struktur elektronik material. Orbital N_{2p} memiliki tingkat energi yang lebih tinggi dibandingkan orbital O_{2p} sehingga keberadaan nitrogen menyebabkan posisi pita valensi bergeser mendekati pita konduksi. Akibatnya energi yang dibutuhkan untuk memindahkan elektron dari pita valensi menuju pita konduksi menjadi lebih kecil. Kondisi inilah yang menyebabkan material mampu menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih besar dibandingkan material oksida murni.

Selanjutnya untuk memperoleh nilai energi celah pita dilakukan analisis menggunakan metode Tauc plot yang ditunjukkan pada gambar 10. Pada grafik tersebut, hubungan antara $(h\nu\alpha)^2$ dan energi foton ($h\nu$) diplot untuk menentukan titik potong hasil ekstrapolasi daerah linier terhadap sumbu energi. Berdasarkan hasil ekstrapolasi yang diperoleh, nilai energi celah pita material berada pada kisaran sekitar 2,1-2,2 eV. Nilai tersebut menunjukkan bahwa material memiliki band gap yang relatif sempit dan sesuai dengan karakteristik umum material oksinitrida $LaTiO_2N$ yang dilaporkan dalam berbagai penelitian sebelumnya.

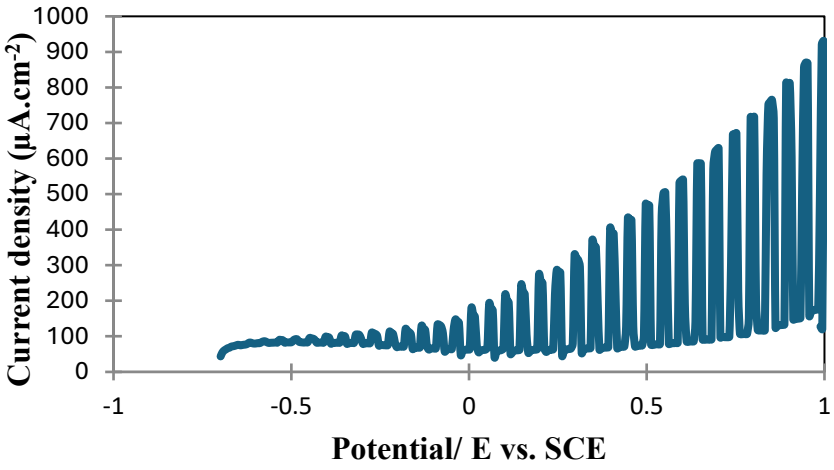
Nilai band gap sebesar 2,1-2,2 eV menunjukkan bahwa material hanya membutuhkan energi yang relatif kecil untuk menghasilkan eksitasi elektron. Semakin kecil energi celah pita suatu semikonduktor, semakin mudah elektron berpindah dari pita valensi menuju pita konduksi ketika menerima energi cahaya. Akibatnya, jumlah pasangan elektron-hole yang terbentuk selama proses penyinaran menjadi lebih banyak. Kondisi ini sangat menguntungkan dalam aplikasi fotokatalitik maupun fotoelektrokimia karena pasangan elektron-hole tersebut berperan langsung dalam berlangsungnya reaksi oksidasi dan reduksi pada permukaan material.

Hasil yang diperoleh dari analisis UV-Vis juga menunjukkan kesesuaian dengan karakterisasi sebelumnya. Peningkatan kristalinitas yang diamati pada pola XRD serta terbentuknya morfologi plate-like pada hasil SEM menunjukkan bahwa fase $LaTiO_2N$ berhasil terbentuk dengan baik. Keberhasilan pembentukan fase oksinitrida tersebut kemudian tercermin pada sifat optiknya melalui munculnya daerah serapan pada wilayah cahaya tampak dan nilai band gap yang relatif sempit. Dengan demikian hasil karakterisasi UV-Vis membuktikan bahwa material hasil sintesis memiliki karakteristik optik yang mendukung penggunaannya sebagai material aktif dalam aplikasi fotokatalitik dan fotoelektrokimia berbasis energi surya.

5.5 Aplikasi Reaksi Fotokatalitik

Pengujian fotoelektrokimia dilakukan untuk mengevaluasi kemampuan material $LaTiO_2N$ dalam menghasilkan respons arus akibat penyinaran cahaya. Berdasarkan kurva hubungan antara densitas arus (*current density*) terhadap potensial (E vs. SCE), terlihat bahwa densitas arus mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya potensial yang diberikan. Peningkatan tersebut menunjukkan bahwa proses transfer elektron berlangsung semakin efektif, sehingga mengindikasikan adanya aktivitas fotoelektrokimia pada material hasil sintesis. Penelitian yang serupa juga ditunjukkan dalam penelitian Purwiandono et al. (2022) pada material $La_2Ti_{1-x}V_xO_7$, di mana peningkatan densitas arus dikaitkan dengan semakin baiknya pemisahan pasangan elektron-*hole* dan meningkatnya transport

pembawa muatan akibat modifikasi struktur elektronik melalui doping vanadium. Meskipun material dan metode sintesis yang digunakan berbeda, hasil penelitian ini menunjukkan respons fotoelektrokimia yang sejalan dengan penelitian tersebut, yaitu bahwa modifikasi struktur semikonduktor mampu meningkatkan efisiensi perpindahan muatan dan memperbaiki aktivitas fotoelektrokimia material (Purwiandono et al., 2022).



Gambar 11. Kurva hubungan antara densitas arus terhadap potensial

Pada kurva tersebut, E vs SCE *(Saturated Calomel Electrode)* adalah potensial elektroda kerja yang diukur terhadap elektroda acuan *(Saturated Calomel Electrode)*. SCE digunakan sebagai acuan karena memiliki potensial yang stabil, sehingga perubahan arus yang diamati benar-benar aktivitas fotoelektrokimia material. Pada kurva *current density* terhadap E vs SCE, semakin positif potensial yang diberikan maka akan meningkat transfer elektron sehingga densitas arus foto juga meningkat.

Berdasarkan gambar 11, kurva hubungan antara densitas arus *(current density)* terhadap potensial (E vs. SCE), dapat diamati bahwa nilai densitas arus mengalami peningkatan seiring dengan kenaikan potensial yang diberikan. Pada rentang potensial negatif hingga mendekati 0, densitas arus yang dihasilkan relatif kecil dan cenderung stabil. Hal ini menunjukkan bahwa pada kondisi tersebut,

aktivitas fotokatalitik material masih terbatas yang disebabkan karena energi yang diberikan belum cukup untuk mendorong terjadinya eksitasi elektron.

Pada daerah potensial positif terjadi peningkatan densitas arus yang cukup signifikan. Kenaikan ini mengindikasikan material mulai menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi. Peningkatan densitas arus tersebut berkaitan dengan meningkatnya jumlah pasangan elektron-hole yang terbentuk akibat penyerapan energi cahaya, sehingga reaksi oksidasi dan reduksi dapat berlangsung lebih efektif.

Pada kurva terlihat adanya pola naik turun (fluktuasi) densitas arus yang berulang, menunjukkan adanya respons material terhadap kondisi penyinaran, di mana arus meningkat saat material terkena cahaya dan menurun ketika cahaya dihentikan. Diketahui bahwa arus yang dihasilkan merupakan arus foto (photocurrent) yang berasal dari aktivitas fotokatalitik.

Pada potensial yang lebih tinggi, densitas arus meningkat secara lebih tajam dan mencapai nilai maksimum 900 $\mu A/cm^2$. Hal ini menunjukkan bahwa material memiliki kemampuan yang baik dalam mentransfer muatan dan memfasilitasi reaksi elektrokimia pada permukaan. Peningkatan juga dapat dikaitkan dengan berkurangnya rekombinasi pasangan elektron-hole, sehingga lebih banyak muatan yang berkontribusi dalam proses reaksi.

Oleh karena itu kurva tersebut menunjukkan material yang digunakan memiliki aktivitas fotokatalitik yang cukup baik, terutama pada daerah potensial positif. Pola peningkatan densitas arus serta respons terhadap penyinaran mengindikasikan bahwa material dapat menyerap cahaya dan mengubahnya menjadi energi listrik yang kemudian dapat digunakan. Dengan demikian, material ini berpotensi untuk diaplikasikan dalam sistem fotoelektrokimia.

BAB VI
KESIMPULAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Material semikonduktor $LaTiO_2N$ berhasil disintesis menggunakan metode *molten salt* dengan campuran garam LiCl-KCl dan sumber nitrogen Li_3N. Hasil sintesis menunjukkan terbentuknya fase utama $LaTiO_2N$, yang mengindikasikan bahwa metode *molten salt* mampu memfasilitasi proses pembentukan material oksinitrida melalui peningkatan mobilitas ion selama reaksi berlangsung.
2. Karakterisasi menggunakan XRD, XPS, SEM, TEM, dan UV-Vis menunjukkan bahwa material hasil sintesis memiliki struktur kristal perovskit oksinitrida $LaTiO_2N$ dengan keberadaan ikatan Ti-N yang mengonfirmasi substitusi nitrogen ke dalam kisi kristal. Morfologi material memperlihatkan perkembangan dari partikel granular menjadi struktur *plate-like* yang lebih teratur, sedangkan hasil UV-Vis menunjukkan material mampu menyerap cahaya tampak dengan nilai energi celah pita *(band gap)* yang mendukung pemanfaatan sebagai fotokatalis.
3. Material $LaTiO_2N$ yang diperoleh menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang baik berdasarkan hasil pengujian fotoelektrokimia. Respons arus fotolistrik (*photocurrent*) yang dihasilkan di bawah penyinaran menunjukkan bahwa material memiliki kemampuan menyerap cahaya, menghasilkan pasangan elektron-hole, serta memisahkan dan mentransfer muatan secara efektif. Karakteristik struktur kristal, morfologi, dan sifat optik yang dimiliki berkontribusi terhadap peningkatan aktivitas fotokatalitik material.

6.2 Saran

Penelitian berikutnya diharapkan melakukan optimasi kondisi sintesis metode *molten salt*, seperti variasi suhu, waktu pemanasan, dan komposisi garam untuk memperoleh material $LaTiO_2N$ dengan kemurnian fase dan kristalinitas yang lebih baik. Selain itu perlu dilakukan

karakterisasi lanjutan serta pengujian aktivitas fotokatalitik dan stabilitas material agar potensi $LaTiO_2N$ sebagai fotokatalis berbasis cahaya tampak dapat dievaluasi secara lebih menyeluruh.

DAFTAR PUSTAKA

Biesinger, M. C. (2022). Advanced analysis of X-ray photoelectron spectroscopy data for complex materials. *Surface and Interface Analysis*, 54(1), 4–33.

Briggs, D., & Grant, J. T. (2020). *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (2nd ed.). IM Publications.

Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Materials Science and Engineering: An Introduction* (10th ed.). John Wiley & Sons.

Chen, S., Takata, T., & Domen, K. (2017). Particulate photocatalysts for overall water splitting under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(26), 13273–13292.

Chen, S., Takata, T., & Domen, K. (2020). Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nature Reviews Materials*, 5(2), 95-112.

Chen, S., Takata, T., & Domen, K. (2024). Surface chemistry engineering of oxynitride photoanodes for efficient solar water splitting. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *58*, 100582.

Chen, S., Yu, Y., & Highfield, S. (2018). Structure and electronic properties of perovskite-type oxynitrides for solar energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, *345*, 452–466.

Chen, X., et al. (2021). Optical properties of semiconductor photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 286, 119–134.

Chen, X., Li, L., & Wang, Z. (2020). Size-dependent photocatalytic performance of perovskite nanocrystals: A Scherrer analysis approach. *Materials Characterization*, *164*, 110321.

Chen, X., Li, Z., & Zhang, J. (2020). Crystal size and photocatalytic activity relationship in semiconductor materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 268, 118-132.

Chen, Y., Zhao, H., & Liu, X. (2024). Surface chemical characterization of photocatalytic oxynitrides by XPS. *Applied Surface Science*, 672, 160845.

Domen, K., Hisatomi, T., & Wang, Z. (2022). Thermodynamic and kinetic considerations for solar water splitting using semiconductor photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 51, 100483.

Domen, K., Takata, T., & Hisatomi, T. (2022). Photocatalytic water splitting: From materials design to pilot-scale solar hydrogen production. *Chemical Reviews*, *122*(16), 13455–13512.

Goldstein, J., Newbury, D., Michael, J., Ritchie, N., Scott, J., & Joy, D. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (4th ed.). Springer.

Gui, X., Lv, B., & Xie, W. (2021). *Chemistry in superconductors*. Chemical Reviews, 121(5), 2966–2991.

Hadi, S., et al. (2022). UV–Vis spectroscopy analysis of metal oxide semiconductors. *Journal of Materials Science*, 57, 11234–11248.

Hadi, S., Singh, P., & Kumar, R. (2022). Optical characterization of perovskite materials using diffuse reflectance spectroscopy: A methodological review. *Materials Today: Proceedings*, *62*, 2145–2154.

Haque, S. K. M., Ardila-Rey, J. A., Umar, Y., Mas'ud, A. A., Muhammad-Sukki, F., Jume, B. H., & Rahman, H. (2021). *Application and suitability of polymeric materials as insulators in electrical equipment*. Energies, 14(10), 2758.

Harris, D. C. (2020). *Quantitative Chemical Analysis* (10th ed.). W. H. Freeman.

Hisatomi, T., & Domen, K. (2019). Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts. *Nature Catalysis*, 2(5), 387-399.

Hisatomi, T., Kubota, J., & Domen, K. (2022). Recent advances in semiconductor photocatalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 51(3), 845–884.

Hisatomi, T., Lyu, H., & Domen, K. (2017). Perovskite-type oxynitride photocatalysts for solar water splitting. *Advanced Materials*, *29*(30), 1603525.

Hisatomi, T., Lyu, H., & Domen, K. (2022). Synthesis of particulate oxynitride materials for photocatalytic water splitting under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, *10*(18), 9812–9832.

Hisatomi, T., Wang, Z., & Domen, K. (2022). Perovskite-type oxynitride materials for solar water splitting. *Chemical Science*, 13(11), 3045-3062.

Holzwarth, N. A. W., & Gibson, M. S. (2019). Modern X-ray diffraction methods for materials characterization. *Annual Review of Materials Research*, 49, 291–317.

Huang, J., Sun, M., & Zhao, F. (2024). Structural stability of oxynitride perovskites for solar-driven water splitting. *Energy & Environmental Science*, 17, 1021–1035.

International Energy Agency. (2024). *World Energy Outlook 2024*. IEA Publications.

Kasahara, A., Woodhouse, M., & Domen, K. (2021). Photophysical and photocatalytic properties of $LaTiO_2N$ prepared from various precursors. *Journal of Solid State Chemistry*, 294, 121820.

Kasahara, T., Yin, J., & Maeda, K. (2021). Modification of valence band structures in perovskite oxynitrides for enhanced solar energy conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(14), 7521–7534.

Kasap, S. O. (2022). *Principles of Electronic Materials and Devices* (5th ed.). McGraw-Hill Education.

Kato, H., Asakura, Y., & Yin, S. (2023). Solid-state nitridation of metal oxides using lithium nitride (Li_3N) under mild conditions. *Inorganic Chemistry*, 62(14), 5432-5441.

Kato, H., Kobayashi, H., & Asakura, Y. (2023). Eutectic molten salt synthesis of advanced oxide and nitride ceramics: Thermodynamics and kinetics. *Ceramics International*, *49*(6), 8745–8759.

Kumar, A., Pandey, G., & Devmurari, B. (2020). UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy of transition metal oxides: Band gap engineering and electronic transitions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *228*, 117810.

Kumar, P., et al. (2020). Electronic structure tuning in oxide semiconductors. *Journal of Physical Chemistry C*, 124, 14567–14578.

Lee, J., Jin, K.-H., & Yeom, H. W. (2021). *Distinguishing a Mott insulator from a trivial insulator with atomic adsorbates*. arXiv:2103.05882.

Li, J., Sun, W., & Ma, C. (2021). Electronic structure investigation of perovskite oxynitride photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(18), 10012–10021.

Li, M., Zhang, J., & Chang, L. (2019). Structural modification and defect engineering in oxynitride photocatalysts: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, *45*, 112–128.

Li, M., Zhang, J., & Chang, L. (2021). Molten salt synthesis of inorganic materials: A review on preparation, mechanism, and applications. *Journal of Materials Science & Technology*, *80*, 214–231.

Li, M., Zhang, J., & Chang, L. (2021). Structural characterization and quantitative Rietveld refinement of complex oxynitride semiconductors. *Acta Materialia*, *212*, 116910.

Li, M., Zhang, J., & Chang, L. (2023). Band structure re-engineering of oxynitride photocatalysts for solar energy conversion. *Journal of Materials Science & Technology*, *142*, 112–129.

Li, S., Zhao, Y., & Ma, Y. (2021). Rietveld refinement of complex oxynitride perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 302, 122450.

Li, W., Zhang, P., & E, S. (2021). Molten salt synthesis of advanced ceramic materials: A review of mechanisms and applications. *Journal of Materials Science & Technology*, 80, 192-211.

Li, X., Zhao, Y., & Wang, H. (2021). Morphology control of functional ceramic materials prepared by molten salt synthesis. *Ceramics International*, 47(11), 14673–14684.

Li, Y., et al. (2023). Visible-light-driven photocatalysts: band gap engineering strategies. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139–155.

Liu, J., Wang, X., & Li, H. (2020). Recent advances in molten salt synthesis of functional materials. *Journal of Materials Science*, 55(28), 12345–12370.

Liu, X., Fechler, N., & Antonietti, M. (2020). Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon materials. *Chemical Society Reviews*, *49*(2), 253–271.

Liu, Z., et al. (2023). Optical absorption behavior in advanced photocatalytic materials. *Advanced Functional Materials*, 33, 2209876.

Maeda, K., Lu, D., & Domen, K. (2016). Direct solar water splitting using visible-light-driven perovskite oxynitride photocatalysts. *Chemistry - A European Journal*, *22*(11), 3522–3535.

Maeda, K., & Domen, K. (2020). Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(17), 7123-7137.

Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2020). Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by SEM/EDS. *Journal of Materials Science*, 55, 9882–9910.

Pavia, D. L., et al. (2019). *Introduction to Spectroscopy* (5th ed.). Cengage Learning.

Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2020). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.

Peng, K., Zhao, L., & Chen, Y. (2021). Thermodynamic and kinetic aspects of molten salt synthesis for advanced materials. *Materials Chemistry and Physics*, 267, 124567.

Pinaud, B. A., Benck, J. D., & Jaramillo, T. F. (2023). Band structure engineering of perovskite oxynitrides for photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental Science*, 16(4), 1420-1438.

Purwiandono, G., Lestari, P., & Sugiura, T. (2022). *Synthesis and photoelectrochemical property of cubic-shape* $La_2Ti_{1-x}V_xO_7$ *nanocrystal*. *Journal of Engineering Science and Technology*, Special Issue 2, 122–130.

Reimer, L., & Kohl, H. (2020). *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer.

Robertson, J., & Zhang, Z. (2021). *Doping limits in p-type oxide semiconductors*. MRS Bulletin, 46(11), 1037–1043.

Seah, M. P., Gilmore, I. S., & Spencer, S. J. (2021). Quantitative surface analysis using modern XPS techniques. *Surface and Interface Analysis*, 53(12), 1133–1145.

Singh, R., et al. (2021). UV–Vis analysis of semiconductor nanomaterials. *Materials Today Chemistry*, 20, 100–112.

Sivula, K., & van de Krol, R. (2021). Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 6(6), 487-507.

Skoog, D. A., et al. (2018). *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). Cengage Learning.

Streetman, B. G., & Banerjee, S. (2022). *Solid State Electronic Devices* (8th ed.). Pearson.

Takata, T., et al. (2020). Photocatalytic water splitting using oxynitride perovskites. *Nature Catalysis*, 3, 430–438.

Takata, T., Jiang, J., & Domen, K. (2020). Photocatalytic water splitting into hydrogen and oxygen under visible light by oxynitride powders. *Journal of the American Chemical Society*, 142(18), 8421-8432.

Takata, T., Jiang, J., & Domen, K. (2020). Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost 100%. *Nature*, *581*(7809), 411–414.

Takata, T., Wang, Y., Lu, D., Pan, C., Nakabayashi, M., Shibata, N., & Domen, K. (2020). Photocatalytic water splitting with particulate semiconductor materials. *Nature Catalysis*, 3(5), 430–438.

Wang, H., et al. (2024). Band gap engineering in photocatalytic materials. *Nano Energy*, 115, 108–120.

Wang, L., Zhang, Y., & Liu, J. (2018). Band gap engineering of La-based perovskite materials for enhanced photocatalytic activities. *Materials Research Bulletin*, *102*, 215–225.

Wang, L., Zhang, Y., & Liu, J. (2021). Comparison between solid-state reaction and molten-salt synthesis of perovskite photocatalysts. *Materials Research Bulletin*, *139*, 111270.

Wang, Q., Zhang, L., & Yang, X. (2021). Phase purity effects on photocatalytic performance of perovskite materials. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126-140.

Wang, X., Chen, Z., & Huang, Y. (2022). Nitrogen incorporation and surface chemistry of oxynitride photocatalysts investigated by XPS. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(41), 21785–21796.

Wang, X., Chen, Y., & Maeda, K. (2022). Quantitative analysis of surface nitrogen species on perovskite oxynitrides using high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, *126*(8), 4125–4137.

Wang, X., Chen, Y., & Maeda, K. (2024). Determination of optical band gaps in anisotropic oxynitride semiconductor powders using modified Tauc analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, *128*(12), 4812–4825.

Wang, Y., Huang, Y., & Gao, W. (2020). Crystal growth and nucleation kinetics of oxide materials in molten salt fluxes. *Crystal Growth & Design*, *20*(4), 2785–2801.

Wang, Y., Zhang, X., & Li, Q. (2020). Crystal growth behavior during molten salt synthesis of ceramic materials. *Ceramics International*, 46(10), 15263–15275.

Wang, Z., Hisatomi, T., & Domen, K. (2021). Mechanical and structural control of particulate semiconductor photocatalysts for solar water splitting. *Chemical Society Reviews*, 50(7), 4231-4252.

Yamamoto, M., Asakura, Y., & Muraoka, K. (2021). Influence of $La_2Ti_2O_7$ precursor morphology on the nitridation process to form $LaTiO_2N$. *Crystal Growth & Design*, 21(8), 4562-4571.

Zhang, D., Fu, Y., & Wang, X. (2019). Mechanisms of molten salt synthesis of functional complex oxides: A review. *Journal of Materials Chemistry C*, *7*(8), 2145–2158.

Zhang, D., Fu, Y., & Wang, X. (2022). Evaluation of lattice strain and its correlation with photocatalytic properties in oxynitride semiconductors. *Crystal Growth & Design*, *22*(5), 3120–3132.

Zhang, D., Fu, Y., & Wang, X. (2023). Nucleation and crystal growth mechanisms in molten salt synthesis of functional complex oxides. *Crystal Growth & Design*, *23*(3), 1985–2001.

Zhang, F., Li, A., & Wang, L. (2022). Synthesis challenges and phase purity control in perovskite oxynitride photocatalysts. *Advanced Functional Materials*, 32(15), 2109412.

Zhang, H., Liu, Y., & Chen, W. (2022). Lattice strain engineering in functional oxide materials. *Advanced Functional Materials*, 32, 2109876.

Zhang, J., Liu, H., & Zhao, W. (2023). Deconvolution of O 1s spectra in transition metal oxides and oxynitrides: Surface hydroxyls vs lattice oxygen. *Applied Surface Science*, *610*, 155480.

Zhang, J., Metal, R., & Liu, G. (2023). Defects engineering in semiconductor photocatalysts for solar hydrogen production. Advanced Materials, 35(8), 2206711.

Zhang, L., et al. (2022). Optical properties and photocatalytic applications of semiconductors. *Applied Surface Science*, 589, 152–165.

Zhang, R., Liu, H., & Gao, F. (2023). Surface hydroxyl groups and photocatalytic activity relationship in perovskite photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 330, 122615.

Zhang, X., Li, Y., Wang, J., et al. (2023). *Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials (≤2.1 eV) for Solar Water Splitting*. Catalysts, 13(4), 728.

Zhang, Y., Guo, Z., & Liu, H. (2019). Molten salt synthesis of advanced functional materials: A review. *Progress in Materials Science*, 104, 100567.

Zhang, Y., Ma, J., Wei, N., Yang, J., & Pei, Q.-X. (2021). *Recent progress in the development of thermal interface materials: A review*. Physical Chemistry Chemical Physics, 23(2), 753–776.

Zhao, X., Chen, S., & Highfield, S. (2022). Flux synthesis of oxynitride semiconductors for solar water splitting: A review on the molten salt parameters. *Chemical Engineering Journal*, *431*, 133980.

Zhao, Y., Chen, X., & Wang, H. (2022). Molten salt synthesis of titanium-based oxynitride photocatalysts. *Ceramics International*, 48(14), 18754–18766.

Zhao, Y., Feng, X., & Surface, K. (2022). Eutectic molten salt synthesis of submicron-sized complex oxides with highly uniform morphology. *Chemistry of Materials*, 34(6), 2541-2553.

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. C. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In W. Zhou & Z. L. Wang (Eds.), *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications* (pp. 1–40). Springer.

Zhou, W., Apkarian, R., & Wang, Z. L. (2021). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Handbook of microscopy for nanotechnology* (pp. 1–23). Springer.

Zhou, Y., Li, K., & Xu, J. (2021). Elemental mapping and microstructural characterization of advanced photocatalytic materials. *Micron*, 146, 103070.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Jumlah Mol Pereaksi dan Pelarut

1. Perhitungan Jumlah Mol Pereaksi

a) Perhitungan Jumlah Mol La_2O_3

Massa La_2O_3 = 0,325 gram

Mr La_2O_3 = 325,81 gram/mol

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$n = \frac{0{,}325\ gram}{325{,}81\ gram/mol} = 9{,}98 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$nLa_2O_3 = 0{,}000998\ \text{mol}$$

b) Perhitungan Jumlah Mol TiO_2

Massa TiO_2 = 0,239 gram

Mr TiO_2 = 79,86 gram/mol

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$n = \frac{0{,}239\ gram}{79{,}86\ gram/mol} = 2{,}99 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$nTiO_2 = 0{,}002992\ \text{mol}$$

c) Perhitungan Jumlah Mol Li_3N

Massa Li_3N = 0,0229 gram

Mr Li_3N = 34,83 gram/mol

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$n = \frac{0{,}0229\ gram}{34{,}83\ gram/mol} = 6{,}58 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$nLi_3N = 0{,}000658\ \text{mol}$$

d) Perhitungan Jumlah Mol LiCl

Massa LiCl = 0,042 gram

Mr LiCl = 42,39 gram/mol

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$n = \frac{0{,}042\ gram}{42{,}39\ gram/mol} = 9{,}91 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$n\text{LiCl} = 0{,}000991\ \text{mol}$$

e) Perhitungan Jumlah Mol KCl

Massa KCl = 0,298 gram

Mr KCl = 74,55 gram/mol

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$n = \frac{0{,}298\ gram}{74{,}55\ gram/mol} = 3{,}997 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n\text{KCl} = 0{,}003997\ \text{mol}$$

2. Perhitungan Perbandingan Mol Pereaksi dan Pelarut

a) $La_2O_3 : \frac{0{,}000998}{0{,}000998} = 1{,}00$

b) $TiO_2 : \frac{0{,}002992}{0{,}000998} = 3{,}00$

c) $Li_3N : \frac{0{,}000658}{0{,}000998} = 0{,}66$

Sehingga diperoleh perbandingan mol prekursor yaitu:

$$La_2O_3 : TiO_2 : Li_3N = 1 : 3 : 0{,}66$$

d) $\text{LiCl} : \frac{0{,}000991}{0{,}000991} = 1{,}00$

e) $\text{KCl} : \frac{0{,}003997}{0{,}000991} = 4{,}03$

Sehingga diperoleh perbandingan mol pelarut yaitu:

$$\text{LiCl} : \text{KCl} = 1 : 4$$