

1 Einleitung

Diese Promotionsarbeit fügt sich ein in den Forschungsbereich der Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-basierte Batteriespeichertechnologien. Die Speicherung erneuerbarer Energien und die Reduzierung der Treibhausgasemissionen im Verkehrssektor durch die Elektromobilität sind zentraler Bestandteil des globalen Wandels von Wirtschaft und Gesellschaft. Die Europäische Union verfolgt das Ziel, die Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2030 um 55 % gegenüber dem Jahr 1990 zu reduzieren und Treibhausgasneutralität (Netto-Null-Emissionen) bis zum Jahr 2050 zu erreichen ^{1,2}.

1.1 Bedeutung batterieelektrischer Speicher für die Energiewende

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind Lithium-Ionen-Batterien (LIB), aufgrund ihrer im Vergleich zu anderen Batteriespeichertechnologien hohen gravimetrischen (bis zu $250 - 300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) und volumetrischen Energiedichte ($650 - 750 \text{ Wh}\cdot\text{l}^{-1}$) auf Zellebene, die dominante Energiespeichertechnologie moderner batterieelektrischer Antriebe ^{3,4}. Für die globale LIB-Produktionskapazität wird ein Anstieg von 1,5 TWh im Jahr 2022 auf 6 – 8 TWh bis zum Jahr 2030 erwartet ^{3,5}. Neben der mobilen Anwendung werden LIB auch in der Transformation des Energiesektors als stationäre Energiespeicher eingesetzt ⁴. Weitere Batterietechnologien befinden sich in der Entwicklung beziehungsweise am Anfang der Kommerzialisierung, um den Wandel des Energiesektors zu unterstützen. Hierzu zählen unter anderem Zink-Ionen-Batterien für stationäre Speicher ($50 - 120 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $80 - 200 \text{ Wh}\cdot\text{l}^{-1}$, Zielwerte auf Zellebene) und Natrium-Ionen-Batterien für stationäre Speicheranwendungen und Kleinfahrzeuge ($140 - 160 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $200 - 300 \text{ Wh}\cdot\text{l}^{-1}$, Zellebene) ⁶. Die Forschung und Entwicklung moderner LIB zielt auf die Optimierung von Leistungs- und Energiedichte, Kosten und Nachhaltigkeit ab. Das European Council for Automotive R&D (EUCAR) nennt als Zielwert für das Jahr 2030 Energiedichten in Höhe

von $450 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $1000 \text{ Wh}\cdot\text{l}^{-1}$ auf Zellebene sowie, in Übereinstimmung mit den Zielen der Automobilindustrie, Ladezeiten von unter 20 Minuten (Ladezustand 0 – 80 %) ^{3,7}.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese Forschungsziele durch die Entwicklung von Silicium-basierten Anodenaktivmaterialien verfolgt werden. Aus aktueller Sicht ist Graphit, in natürlicher und synthetischer Form, das dominante Anodenaktivmaterial für Lithium-Ionen-Batterien ³. Neben kritischen Umwelteinflüssen durch die Aufbereitungsprozesse von Graphit, spielt das vorhandene Lieferkettenrisiko eine Rolle im Innovationsbestreben für Anodenaktivmaterialien ^{3,4}. Silicium gilt aufgrund einer hohen elektrochemisch nutzbaren spezifischen Kapazität von $3578 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (Graphit $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) als eines der vielversprechendsten Anodenaktivmaterialien der nahen Zukunft ^{3,8–10}. Zudem besitzt Silicium eine breite Verfügbarkeit (zweithäufigstes Element der Erdkruste mit einem Anteil von 25,8 %, Vorkommen hauptsächlich als Siliciumdioxid oder in silicatischen Mineralien) und nichttoxische Eigenschaften ^{8,11}. Im Unterschied zu Graphit interkaliert Lithium nicht in Silicium, sondern bildet mit diesem eine Legierung. Während der Lithiierung erfährt das Silicium eine Volumenzunahme von bis zu 280 % (für die Legierungsphase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), was zu einer Reihe von Degradationseffekten führen kann. Hierzu zählen das Aufbrechen von Partikeln, die Delamination von der Metallableiterfolie und der kontinuierliche Verlust von Lithium durch anwachsende Passivschichten an der Grenzfläche zwischen Anode und dem Elektrolyten ¹⁰. Den Degradationsmechanismen kann durch die Einbettung von Silicium in eine Kohlenstoffmatrix oder die Ummantelung mit Kohlenstoff entgegengewirkt werden ^{3,9,10}.

1.2 Umfang und Struktur dieser Arbeit

Die vorliegende Promotionsarbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Evaluation von Silicium-basierten Anodenaktivmaterialien für Lithium-Ionen-basierte Batterien. Ein zentraler Fokus liegt hierbei auf Silicium-Kohlenstoff Kompositen (Si/C Kompositen), bestehend aus Silicium-Nanopartikeln und einer beziehungsweise mehrerer Kohlenstoffummantelungen aus carbonisiertem Polyacrylnitril. Diese Arbeit deckt auf der Seite der Anodenentwicklung die Wertschöpfungskette, ausgehend von der Aktivmaterialherstellung bis hin zur Batteriezellfertigung und Batteriezellevaulation, ab. Das zentrale

Ziel ist die Entwicklung und Optimierung von Herstellungsprozessen für Si/C Komposite. Hierbei werden Silicium-basierte Anoden in Lithium-Ionen-basierte Batteriezellen mit flüssigem Elektrolyten und Festkörperbatterien mit sulfidischem Elektrolyten evaluiert. Durch geeignete Analysemethoden werden die Degradationseffekte quantifiziert und Optimierungspotenziale zur Anpassung der Herstellungsprozesse abgeleitet. Abschließend wird das Marktpotential Silicium-basierter Aktivmaterialien für Anoden in Lithium-Ionen-basierten Batteriezellen realistisch eingeordnet. Die zentralen Inhalte dieser Arbeit sind:

- Tiefgehende Betrachtung der Degradationsmechanismen Silicium-basierter Anoden und Ableitung geeigneter Komposit-Partikelstrukturen sowie Herstellungsverfahren für Si/C Komposite
- Physikochemische Evaluation der Edukte und Komposit-Materialien entlang der Herstellungsprozesskette zur Charakterisierung der Materialeigenschaften
- Elektrochemische Evaluation von Silicium und Si/C Kompositen in Batterietestzellen (Halb- und Vollzellen) in Kombination mit post-mortem Analysen zur Identifikation der Degradationsmechanismen

Die einzelnen Kapitel verfolgen diese Inhalte durch die Betrachtung verschiedener Aspekte Silicium-basierter Komposite und Anoden. In Kapitel 4 wird der Herstellungsprozess von Si/C Kompositen, bestehend aus einer beziehungsweise zwei Kohlenstoffummantelungen, untersucht. Der inhaltliche Schwerpunkt von Kapitel 5 liegt auf der Identifikation der Degradationsmechanismen von Si/C Kompositen in Batterien mit flüssigem Elektrolyten, durch Kombination von elektrochemischen Charakterisierungen mit post-mortem Analysen. Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgt eine Optimierung des Herstellungsprozesses der Komposite. Kapitel 6 befasst sich mit der Evaluation von Silicium-basierten Anoden in Festkörperbatterien mit einem sulfidischen Feststoffelektrolyten, durch die vergleichende Evaluation von Silicium-Feststoffelektrolyt Anoden und Feststoffelektrolyt-freien Silicium Anoden.

2 Grundlagen und Methoden

In diesem Kapitel werden die wesentlichen elektrochemischen Begriffe und Grundlagen erläutert, welche für das Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind. Darüber hinaus werden elektrochemische und physikochemische Charakterisierungsmethoden sowie die Reaktionsmechanismen, die der Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit evaluierten Si/C Komposite zu Grunde liegen, beschrieben.

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Eine Batterie ist ein Energiespeicher, in dem mittels elektrochemischer Reaktionen die Umwandlung zwischen elektrischer und chemischer Energie stattfindet. Dabei unterscheidet man grundlegend zwischen Primärbatterien, welche nicht (beziehungsweise nicht effektiv) wieder aufgeladen werden können und wiederaufladbaren Sekundärbatterien^{12,13}. Diese Arbeit befasst sich ausschließlich mit Sekundärbatterien, welche nachfolgend verkürzt als Batterien bezeichnet werden.

Die galvanische Zelle ist die kleinste selbstständige Einheit einer Batterie und besteht aus einer negativen und einer positiven Elektrode, welche durch einen Separator räumlich voneinander getrennt sind¹². Die beiden Elektroden sind durch einen Elektrolyten miteinander verbunden, der einen Ionenfluss ermöglicht, jedoch elektrisch isolierend ist. Gleichzeitig sind die Elektroden über einen externen Stromkreis elektrisch leitend miteinander verbunden^{13,14}.

Die Umwandlung von Energie findet in einer Batterie durch eine Redoxreaktion statt. In Abhängigkeit des Elektronenflusses werden die beiden Elektroden als Anode und Kathode bezeichnet. An der Anode findet eine Elektronenabgabe (Oxidation), an der Kathode eine Elektronenaufnahme (Reduktion) statt¹⁴. Im Sprachgebrauch hat sich die Bezeichnung der Elektroden als Anode und Kathode bezogen auf den Entladevorgang der Zelle

durchgesetzt. Demnach wird die negative Elektrode als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet ¹².

Die elektrochemische Speicherung von Energie erfolgt in den Aktivmaterialien der positiven und negativen Elektrode. Die Kapazität Q gibt die Menge an elektrischer Ladung an, die in einem Aktivmaterial gespeichert werden kann. Basierend auf dem ersten Faraday'schen Gesetz kann die spezifische theoretische Kapazität Q_{th} eines Aktivmaterials nach Gleichung 2.1 berechnet werden ¹⁴.

$$Q_{th} = \frac{n \cdot F}{M} \quad 2.1$$

Hierbei ist n die Anzahl der Elektronen, die an der Reaktion pro Mol Aktivmaterial beteiligt ist und M die molare Masse des Aktivmaterials. Die Faraday-Konstante F beschreibt die elektrische Ladung pro Mol einfach geladener Teilchen. Aufgrund von Polarisations-effekten, Materialdefekten oder Nebenreaktionen, wird die theoretische Kapazität in der praktischen Anwendung nicht erreicht ¹⁴.

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R kann als die maximale elektrische Arbeit W_{el} definiert werden, die bei einer reversiblen Betriebsweise einer Batteriezelle gewonnen werden kann. Die elektrische Arbeit für den Ladungstransport pro Reaktionsumsatz ergibt sich aus dem Produkt der Ladung pro Mol Elektronen F und der Potentialdifferenz U nach Gleichung 2.2. Hierbei entspricht z der Anzahl beteiligter Elektronen pro Reaktionsumsatz ¹⁴.

$$\Delta G_R = W_{el} = -z \cdot F \cdot U \quad 2.2$$

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R kann zudem über das Massenwirkungsgesetz zu Gleichung 2.3 hergeleitet werden ¹³. Hierbei entspricht R der allgemeinen Gaskonstante, T der Temperatur, a_i der chemischen Aktivität und v_i dem stöchiometrischen Koeffizienten des an der Reaktion beteiligten Stoffs i .

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad 2.3$$

Durch Kombination von Gleichung 2.2 und Gleichung 2.3 ergibt sich die Nernst-Gleichung (Gleichung 2.4) ¹⁴.

$$U = U^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} \text{ mit } U^0 = -\frac{\Delta G_R^0}{z \cdot F} \quad 2.4$$

Die elektrische Spannung einer Elektrode gegenüber einer Referenzelektrode wird als Elektrodenpotential bezeichnet. Ein Spezialfall ist das Standardpotential U^0 , welches das Elektrodenpotential einer Elektrode gegenüber der Standardwasserstoffelektrode unter Standardbedingungen (Temperatur $T = 298,15 \text{ K}$, Druck $p = 1013,2 \text{ hPa}$, $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($\text{pH} = 0$)) bezeichnet. Die Auflistung von Redox-Paaren, sortiert nach ihrem Standardelektrodenpotential, ist in der Literatur als elektrochemische Spannungsreihe bekannt^{13,15}.

Das Elektrodenpotential von Aktivmaterialien in Alkalimetall-Ionen-Batterien wird im Allgemeinen gegenüber dem Redox-Potential des korrespondierenden Alkalimetalls angegeben, welches auf $0,0 \text{ V}$ festgelegt wird^{13,16}. Bei der elektrochemischen Charakterisierung von Batterieelektroden wird grundlegend zwischen den beiden Batteriezellaufbauten Halb- und Vollzelle unterschieden. Eine Halbzelle besteht aus einer Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode in Form einer Referenzelektrode¹⁶. Im Bereich der Lithium-Ionen-basierten Batterien wird in der Regel elementares Lithium als Referenzelektrode verwendet. Der Halbzellaufbau wird zur Bestimmung der reversiblen und irreversiblen Kapazität und der mechanischen Stabilität der Arbeitselektrode gegenüber der De-/Lithiierung verwendet. In der Regel überschreitet die Kapazität der Referenzelektrode die der Arbeitselektrode deutlich, wodurch irreversible Lithiumverluste ausgeglichen werden können. Bei entsprechend kleinen Strömen, welche keine Polarisierung der Referenzelektrode zur Folge haben, kann das Elektrodenpotential von Lithium als näherungsweise konstant angenommen werden, was die Messung des Elektrodenpotentials der Arbeitselektrode ermöglicht¹⁶⁻¹⁸. Eine Vollzelle besteht aus einer negativen (n) und einer positiven (p) Elektrode und wird über das Zellpotential (Potentialdifferenz der positiven und der negativen Elektrode) gesteuert¹⁶. Die Elektrodenpotentiale der negativen und positiven Elektrode ändern sich hierbei simultan. Die Kapazitäten der beiden Elektroden sind in der Regel aufeinander abgestimmt und werden als n/p -Verhältnis (Gleichung 2.5) angegeben. Dieser Zellaufbau wird standardmäßig für kommerzielle Batterien verwendet^{16,19,20}.

$$n/p = \frac{Q_{negative\ Elektrode}}{Q_{positive\ Elektrode}} \quad 2.5$$

Spezielle Testzellen ermöglichen den Aufbau von Vollzellen in einer Dreielektrodenkonfiguration, wodurch zusätzlich zum Zellpotential auch das Elektrodenpotential der negativen und positiven Elektrode gegenüber einer Referenzelektrode gemessen werden kann ¹⁶.

2.2 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Eine der am häufigsten verwendeten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden von Batterien sind zyklische galvanostatische und potentiostatische Lade-Entlade-Tests. Hierzu wird entweder ein konstanter Strom (CC, englisch constant current) oder ein konstanter Strom gefolgt von einer konstanten Spannung, nach Erreichen einer Spannungsgrenze (CC-CV, englisch constant current constant voltage), an die Batterie angelegt. Der Lade- bzw. Entladestrom (I_{chg} und I_{Dchg} , englisch charge current / discharge current) während der CC-Phase wird nach Gleichung 2.6 durch die *C-Rate* ausgedrückt. ¹²

$$C-Rate = \frac{I_{chg} \text{ bzw. } I_{Dchg}}{Q} \quad 2.6$$

Die Effizienz der Ladungsumwandlung in einer Batterie wird durch die Coulombeffizienz *CE* ausgedrückt (Gleichung 2.7). Durch die Berechnung der *CE* können die Verluste von Ladungsträgern durch Nebenreaktionen oder Selbstentladung quantifiziert werden ¹². Für den im Rahmen dieser Arbeit relevanten Spezialfall, in welchem die Arbeitselektrode im Halbzellformat nach der Zellaassemblierung kein Lithium enthält, wird die Zelle zunächst entladen (Lithiierung der Arbeitselektrode) und anschließend geladen. Um die Effizienz der Ladungsumwandlung bezogen auf diese Arbeitselektrode auszudrücken, wird die Lithiierungseffizienz *LE* verwendet, welche dem Kehrwert der *CE* entspricht. Q_{chg} und Q_{Dchg} entsprechen den Kapazitäten des Lade- und Entladevorgangs.

$$CE = \frac{Q_{Dchg}}{Q_{chg}} \cdot 100\% = \frac{1}{LE} \quad 2.7$$

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird dazu verwendet, die frequenzabhängige Impedanz eines elektrochemischen Systems zu bestimmen. Die

Impedanz ist der elektrische Widerstand in der Wechselstromtechnik und setzt sich aus dem ohmschen, dem induktiven und dem kapazitiven Widerstand zusammen²¹. Bei der EIS wird entweder ein sinusförmiger Strom (galvanostatische Messung) oder eine sinusförmige Spannung (potentiostatische Messung) mit definierter Amplitude bei verschiedenen Frequenzen angelegt und die jeweils andere Größe als Systemantwort gemessen. Die induktiven und kapazitiven Widerstände sind hierbei für die frequenzabhängige Phasenverschiebung des Antwortsignals verantwortlich. Bei der Charakterisierung von Batterien werden Frequenzen im Bereich von Megahertz bis Millihertz verwendet^{22–24}.

Die Impedanz einer Batteriezelle ist unter anderem von der Temperatur und dem Ladungszustand abhängig^{23,25}. Bei der galvanostatischen Messung wird durch das Anlegen der Stromamplitude eine ausgeglichene Ladungsbilanz sichergestellt. Aufgrund der Nichtlinearität der Strom-Spannungskennlinie muss bei der potentiostatischen Messung ein asymmetrischer Stromfluss berücksichtigt werden. Die Spannungsamplitude wird deshalb entsprechend klein, typischerweise im Bereich von 10 mV, gehalten^{22,24}.

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit werden gemessene Impedanzen in Form des Nyquist-Diagramms dargestellt, in der Literatur findet zudem das Bode-Diagramm Anwendung²¹. In einem Nyquist-Diagramm wird der Realteil der Impedanz auf der x-Achse und der Imaginärteil auf der y-Achse aufgetragen (Abbildung 1).

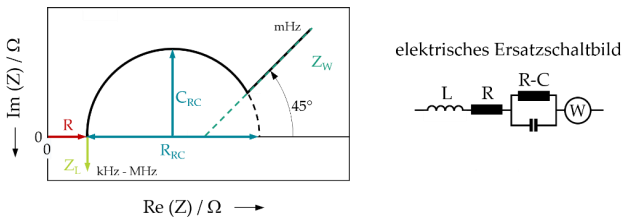


Abbildung 1. Nyquist-Diagramm eines elektrischen Ersatzschaltbilds bestehend aus einer Spule, einem ohmschen Widerstand, einem RC-Glied und einem Warburg-Element nach Hamann et al.²¹.

Das Verhalten von Batteriezellen ist stark kapazitiv geprägt, wodurch sich ein zum Großteil negativer Imaginärteil im Nyquist-Diagramm ergibt. Die Vorgänge im hochfrequenten

Bereich werden bei Batteriezellen dem Ladungsdurchtritt, die im niederfrequenten Bereich dem Massentransport (Diffusion) zugeordnet ^{22,24}.

Impedanzspektren elektrochemischer Systeme können durch elektrische Ersatzschaltbilder (ESB) ausgewertet werden. Hierbei findet eine physikalisch sinnvolle Zuordnung zwischen den Bereichen des Kurvenverlaufs des Nyquist-Plots und den ESB-Elementen statt. Der Widerstand des Elektrolyten sowie die ohmschen Widerstände des Messaufbaus können unter dem Serienwiderstand R_s zusammengefasst werden. Schaltungen, bestehend aus einem ohmschen Widerstand und einem Kondensator (RC-Glied), werden zur Abbildung des Ladungsdurchtritts durch die elektrochemische Doppelschicht an der Elektroden-Elektrolyt-Phasengrenze verwendet. Die Ionendiffusion durch die porösen Schichten der Elektroden kann durch das Warburg-Element abgebildet werden ^{21,22,26}.

2.3 Physikochemische Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten physikochemischen Charakterisierungsmethoden erläutert. Zur Analyse der Struktur und Zusammensetzung von Edukten, Zwischenprodukten und Produkten der Komposit-Materialherstellung, wurden die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), die Raman-Spektroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, englisch energy dispersive X-ray spectroscopy) und die weiche Röntgenemissionsspektroskopie (SXES, englisch soft X-ray emission spectroscopy) verwendet. Die spezifische Oberfläche und die elementare Zusammensetzung wurden mittels Physisorptionsmessung und Elementaranalyse bestimmt. Zusätzlich wurden die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC, englisch differential scanning calorimetry) verwendet, um die thermischen Eigenschaften der Si/C Komposite zu evaluieren.

2.3.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie beruht auf der Anregung molekularer Schwingungen mittels Infrarotstrahlung, welche mit der Absorption eines charakteristischen Teils des Infrarotspektrums verbunden ist. Typischerweise wird Infrarotstrahlung mit einer

Wellenlänge von $2,5 - 25 \mu\text{m}$ (Wellenzahl $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) verwendet²⁷. Durch die Detektion des nicht absorbierten Spektrums können Rückschlüsse auf die molekulare Struktur einer Probe gezogen werden. Hierbei erfolgt die Absorption nur bei Schwingungen, welche eine Änderung des Dipolmoments eines Moleküls zur Folge haben²⁸. Bei Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometern wird das Spektrum nicht durch eine schrittweise Änderung der Wellenlänge (dispersive Messgeräte), sondern durch Fourier-Transformation aus einem gemessenen Interferogramm berechnet, wodurch sich unter anderem kürzere Messzeiten und erhöhte Signal-Rausch-Verhältnisse ergeben²⁷. Im Wellenzahlbereich zwischen $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ sind die Molekülschwingungen funktioneller Gruppen organischer Verbindungen besonders charakteristisch, wodurch sich dieser Bereich sehr gut zur Identifikation funktioneller Gruppen eignet. Der Wellenzahlbereich $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ist als Fingerprint-Bereich bekannt, in dem für ein Molekül spezifische Gerüstschwingungen identifiziert werden können²⁷⁻²⁹.

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit insbesondere zum Nachweis der Veresterung durch die Polykondensation von Ethylenglycol und Citronensäure ($\text{C}=\text{O}$ Valenzschwingung bei $1755 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ und $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ Valenzschwingung bei $1210 - 1160 \text{ cm}^{-1}$ des Carbonsäureesters) und der thermischen Umwandlung von Polyacrylnitril ($\text{C}\equiv\text{N}$ Valenzschwingung bei $2210 - 2260 \text{ cm}^{-1}$ und $\text{C}=\text{N}$ Valenzschwingung bei $1620 - 1580 \text{ cm}^{-1}$) eingesetzt³⁰⁻³³.

2.3.2 Raman-Spektroskopie

Trifft monochromatisches Licht auf Moleküle, so können Photonen mit molekularen Schwingungen und Rotationen interagieren und die Moleküle in einen angeregten Zustand versetzen. In den meisten Fällen relaxiert das Molekül durch die Emission eines Photons mit derselben Wellenlänge in seinen Ausgangszustand (elastische Streuung oder Rayleigh-Streuung)¹⁵. Relaxiert das Molekül in einen niedrigeren (Anti-Stokes-Raman-Streuung) oder höheren (Stokes-Raman-Streuung) Schwingungszustand, ergibt sich eine molekülspezifische Energiedifferenz zwischen dem absorbierten und dem emittierten Photon (inelastische Streuung). Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im Vibrationsgrundzustand, wodurch die Stokes Raman-Streuung intensiver ist. Eine