

STATISTISCHE ANALYSE ZUM EINFLUSS AUF DIE WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON NANOFLUIDEN

VOM FACHBEREICH PRODUKTIONSTECHNIK

DER

UNIVERSITÄT BREMEN

ZUR ERLANGUNG DES GRADES
DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR. ING.)
GENEHMIGTE

DISSERTATION VON
M. SC. JULIA TIELKE



1. Gutachter: Professor Dr. Marc Avila (Universität Bremen)
2. Gutachter: Professor Dr. Andreas Fröba (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg)

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 01. SEPTEMBER 2023

*What one does is what counts.
Not what one had the intention of doing.*

- Pablo Picasso

Danksagung

Diese Doktorarbeit entstand aus einer anfänglichen Idee, wie so oft, die dann eine andere Richtung eingeschlagen hat. Dafür, dass ich die Möglichkeit hatte, an diesem Thema zu forschen und diese Arbeit zu schreiben, möchte ich Prof. Dr. Marc Avila sehr danken. Danke für die vielen Diskussionen, Motivationen, Möglichkeiten zur Entfaltung und vor allem für das Vertrauen in meine Person.

Vielen Dank an Prof. Dr. Andreas Fröba für die Übernahme des Gutachtens. Vielen Dank auch an Prof. Dr. Kurosch Rezwan, Dr. Michael Maas, und Prof. Dr. Benjamin Schüz für die Kooperationen und fachlichen Anregungen, welche zum einen den Grundstein meiner Arbeit legten und zum anderen eine weitere Perspektive eröffneten.

Vielen Dank an die FSM Gruppe und das gesamte ZARM Institut. Es ist ein einzigartiger Arbeitsplatz, der mit einer wohlwollenden Atmosphäre und viel Leben gefüllt ist.

Einige Personen verdienen eine persönliche Widmung, die mich in den letzten Jahren besonders geprägt haben. Magdalena, es war wundervoll gemeinsam mit dir zu arbeiten. Vielen Dank für die fruchtbaren Diskussionen und vor allem das Korrekturlesen. Lisa, liebsten Dank, dass du immer für mich da bist. Danke auch an dich für das Korrekturlesen und die vielen gemeinsamen Stunden. Laura, einfach nur Danke dafür, dass ich dich habe. Hilke, auch wenn wir uns nicht so oft sehen, bist du eine große Stütze für mich. Vielen Dank für die Telefonate und die Motivation.

Kurzzusammenfassung

Nanofluide sind kolloidale Nanopartikel, die in Wärmetransferfluiden dispergiert sind. Die potentielle Anwendung in Wärmeübertragern aufgrund der erhöhten Wärmeleitfähigkeit ist eine Möglichkeit, die Effizienz von Wärmeübertragern zu steigern, obgleich die Literaturdaten in Bezug auf experimentelle Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden teils kontroverse Ergebnisse liefern.

In dieser Thesis wurden Datenbanken zu Wasser-basierten und Ethylenglykol-basierten Nanofluiden erstellt und mittels linearer Regressionen in Anlehnung an Maxwells Effektive Medium Theorie (EMT) statistisch untersucht. Hierbei wurden neben der Variablen Konzentration, auch Variablen für die Temperatur und die Nanopartikeloberfläche zur linearen Regression hinzugefügt. Die Ergebnisse (Kapitel 4 und 5) zeigen, dass die Literaturdaten in Näherung mit Maxwells EMT übereinstimmen, wenngleich ein hohes Maß an Streuung zu erkennen ist. Die Wärmeleitfähigkeit steigt dabei näherungsweise linear mit der Konzentration, und mit geringerem Einfluss auch linear mit der Temperatur. Der Einfluss mit der Nanopartikeloberfläche ist nur in wenigen Materialien signifikant, zeigt aber dennoch einen linearen Zusammenhang.

Die Datenbanken von Wasser- und Ethylenglykol-basierten Nanofluiden wurden in Kapitel 6 mit Hilfe linear gemischter Modelle untersucht. Diese Modelle unterscheiden fixe Effekte, wie die lineare Regression auf Basis von Maxwells EMT, von zufälligen Effekten, welche Einfluss auf die Varianz-Kovarianz-Struktur besitzen. Es wurden die Variablen ID (auf Basis der Publikation), Material, Surfactant, und Zeta-Potential hinsichtlich ihres Einflusses auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht. Es hat sich gezeigt, dass eine Gruppierung der Daten aufgrund der Publikation systematische Fehler der experimentellen Messungen der Wärmeleitfähigkeit eliminiert und so die residuale Varianz verringert. Der Einfluss der Surfactanten und des Zeta-Potentials auf die Wärmeleitfähigkeit war nur gering signifikant.

Insgesamt zeigt sich, dass die experimentelle Messung der Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden und die damit einhergehende Streuung in den Daten aufgrund verschiedener Faktoren beeinflusst sind. Dieses seien zum einen unzureichende Charakterisierungen der Daten, die Anwesenheit von Agglomerationen in den Nanopartikeln und die teils geringe Stabilität der Dispersionen. Die statistischen Analysen haben gezeigt, dass die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit vereinbar ist mit Maxwells EMT.

Abstract

Nanofluids are colloidal nanoparticles, which are dispersed in heat transfer fluids. The potential application in heat exchangers due to increased thermal conductivity is a possible way to increase the efficiency of heat exchangers. Nevertheless, the literature data of experimental measurements of thermal conductivity of nanofluids show partially controversial results.

In this thesis, I compiled databases for water-based and ethylene glycol-based nanofluids and statistically examined these data using linear regression based on Maxwell's effective medium theory (EMT). I used the variables concentration, temperature and nanoparticle surface in the linear regression. The results, shown in chapter 4 and 5, demonstrate that the literature data approximately agree with Maxwell's EMT, despite the large scatter in the data. The thermal conductivity increases nearly linearly with the concentration and with the temperature. The influence of the nanoparticle surface is only significant in some materials but shows a linear dependence, also.

The databases of water- and ethylene glycol-based nanofluids are analyzed using linear mixed models (chapter 6). These models differ between fixed effects, such as the linear regression based on Maxwell's EMT, and random effects, which influence the variance-covariance structure. The variables ID (assorted to the publication), material, surfactant, and zeta potential were analyzed regarding their influence on thermal conductivity. The results showed that grouping the data according to their publication eliminates systematic errors in the experimental measurements of thermal conductivity and reduces the residual variance. The influence of the surfactants and zeta potential on thermal conductivity was only weakly significant.

All in all the results showed, that the experimental measurement of thermal conductivity of nanofluids and the large scatter in the data are influenced by several factors. Next to the insufficient characterization of the data, it is mainly the presence of agglomerates and the low stability of the dispersion. The statistical analyses have shown that the increase in thermal conductivity can be described with Maxwell's EMT.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
Nomenklatur	x
1 Motivation	1
2 Grundlagen	5
2.1 Wärmeübertragung	5
2.1.1 Arten der Wärmeübertragung	5
2.2 Effektive Medium Theorie nach Maxwell	8
2.3 Herstellung und Stabilisierung von Nanofluiden	10
2.3.1 Herstellung	10
2.3.2 Stabilisierung	11
2.4 Charakterisierungsmethoden	13
2.4.1 Essentielle Messungen	13
2.4.2 Weitere Messungen	14
2.5 Experimentelle Messung der Wärmeleitfähigkeit	14
3 Statistische Methoden	17
3.1 Allgemeine Statistik	17
3.1.1 Deskriptive Statistik	17
3.1.2 Lineare Regression	18
3.2 Herleitung des Modells	20
3.3 Linear gemischte Modelle (LMM)	21
3.3.1 Weiterentwicklung des Modells	22
3.4 Prozessierung	23
3.4.1 Analysen in SPSS	23
3.4.2 Analysen in R	23
4 Wasser-basierte Nanofluide	24
4.1 Datenlage	24
4.2 Gesamter Datensatz	26
4.3 Einzelne Materialien	29
4.3.1 Datenlage Materialien	29
4.3.2 Aluminiumoxid	30
4.3.3 Titandioxid	36
4.3.4 Kupferoxid	39

Inhaltsverzeichnis

4.3.5	Kupfer	41
4.3.6	Siliciumdioxid	44
4.3.7	Siliciumcarbid	45
4.4	Einfluss verschiedener (Mess-)Parameter	47
4.4.1	Konzentration	47
4.4.2	Temperatur	48
4.4.3	Partikelgröße	49
4.4.4	Surfaktanten	50
4.5	Diskussion	51
4.6	Zusammenfassung	56
5	Ethylenglykol-basierte Nanofluide	57
5.1	Datenlage	57
5.2	Gesamter Datensatz	58
5.3	Einzelne Materialien	60
5.3.1	Datenlage Materialien	61
5.3.2	Aluminiumoxid	62
5.3.3	Titandioxid	64
5.3.4	Carbon-Nanotubes	65
5.3.5	Kupferoxid	68
5.4	Einfluss verschiedener (Mess-)Parameter	71
5.4.1	Konzentration	71
5.4.2	Temperatur	72
5.4.3	Partikelgröße	72
5.5	Diskussion	73
5.6	Zusammenfassung	75
6	Kombinierte Analyse	76
6.1	Datenlage	76
6.2	Marginales Modell	77
6.3	Einfluss des Materials	82
6.4	Einfluss von Surfaktanten	85
6.5	Einfluss des Zeta-Potentials	89
6.6	Zusammenfassung	92
7	Fazit und Ausblick	94
	Tabellenverzeichnis	xvi
	Abbildungsverzeichnis	xviii
	Literaturverzeichnis	xxxix
7.1	Datentabelle Wasser-basierte Nanofluide	xl
7.2	Datentabelle Ethylenglykol-basierte Nanofluide	xlii

Abkürzungsverzeichnis

Ag Silber
Al Aluminium
AlN Aluminiumnitrid
Al₂O₃ Aluminiumoxid
ANOVA Analysis of Variance
Au Gold
BN Bornitrid
cmc kritische Mizellenkonzentration
CNT Carbon-Nanotubes
Co₃O₄ Cobaltoxid
Cu Kupfer
CuO Kupferoxid
DLS Dynamische Lichtstreuung
EDL elektrische Doppelschicht
EG Ethylenglycol
EMT Effektive Medium Theorie
EtOH Ethanol
Fe Eisen
Fe₂O₃ Eisen(III)oxid
Fe₃O₄ Eisen(II,III)oxid
G Graphen
GO Graphenoxid
H-S Hashin-Shtrikman
H₂O Wasser
ICC Intraclass-Correlation-Coefficient
ID Identification number
LMM linear gemischte Modelle
MgO Magnesiumoxid

Abkürzungsverzeichnis

ND	Nanodiamant
SEM	Scanning Electron Microscopy
SiC	Siliciumcarbid
SiO₂	Siliciumdioxid
SnO₂	Zinnoxid
SQE	Quadratsumme der erklärten Abweichungen
SQR	Quadratsumme der residualen Abweichungen
SQT	Quadratsumme der totalen Abweichungen
TEM	Transmissions Electron Microscopy
TiO₂	Titandioxid
THW	Transient Hot Wire
TPS	Transient Plane Source
ZnO	Zinkoxid

Nomenclatur

Indices

\bar{x} Mittelwert

\hat{x} Schätzwert

\tilde{x} Median

x^* Standardisiert

0 Standard

eff Effektiv

f Fluid

k Korrigiert

Maxwell Theorie nach Maxwell

p Partikel

pred Vorhergesagt

ref Referenz

Mathematische Symbole

α Wahrscheinlichkeit

β Regressionskoeffizient

β Standardisierter Regressionskoeffizient (SPSS)

ϵ (zufällige) Fehlervariable

σ Varianz der Fehler

σ^2 Varianz der Schätzwerte

θ_R Vektor zur Kovarianzmatrix R

D Varianz-Covarianz Matrix d. zufälligen Effekte

Nomenclatur

df	Freiheitsgerade
F	goodness-of-fit-Test
m	Anzahl zu erklärenden Variablen
N	Anzahl der Datensätze
n	Stichprobenumfang
p	Signifikanz
Q	Quantil
R	Varianz-Covarianz Matrix d. fixen Effekte
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_c^2	konditionales Bestimmtheitsmaß
R_m^2	marginales Bestimmtheitsmaß
s	Surfaktant
t	Student-t-Verteilung
T_j	T-Statistik
u	Regressionskoeffizient zufällige Effekte (LMM)
X	fixe Covariate
x	erklärende Variable
Y	abhängige Variable
y	abhängige Variable
Z	zufällige Covariate

Physikalische Größen

α_K	Wärmeübergangskoeffizient (W/m^2K)
β_{therm}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (K^{-1})
\dot{Q}	Wärmestrom (W)
\dot{q}	Wärmestromdichte (W/m^2)
μ	Dynamische Viskosität (Ns/m)
ν	Kinematische Viskosität (m^2/s)

Nomenclatur

ρ	Dichte (kg/m^3)
φ	Volumenkonzentration ($vol\%$)
ζ	Zeta-Potential (mV)
A	Fläche, Flächenquerschnitt (m^2)
a	Temperaturleitfähigkeit (m^2/s)
c	Strömungsgeschwindigkeit (m/s)
c_p	Wärmekapazität (J/kgK)
d	Durchmesser der Nanopartikel (nm)
g	Erdbeschleunigung (kgm/s^2)
Gr	Grashof-Zahl
k	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)
L	charakteristische Länge (m)
Mo	Mouromtseff-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Q	Wärme (J)
r	Radius (m)
Ra	Rayleigh-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
S	Entropie (J/K)
S	spezifische Nanopartikeloberfläche ($1/nm$)
S_0	Referenzoberfläche
T	absolute Temperatur
x, y, z	kartesische Koordinaten

Kapitel 1

Motivation

Der Wärmetransfer ist wichtiger Bestandteil in vielen Prozessen und Applikationen der Industrie. Die Wärme entsteht oft als Nebenprodukt von Prozessen oder Reaktionen und wird mittels zirkulierender Fluide abtransportiert. Der Wärmetransfer teilt sich hierbei in zwei Mechanismen: Konduktion (wie in Festkörpern) und Konvektion (aufgrund eines strömenden Fluids). Die dritte Art des Wärmetransfers, die Wärmestrahlung, hat in diesem System keinen Einfluss. Aufgrund auftretender Turbulenz überwiegt die Konvektion generell der Konduktion. In kleinen Kanälen jedoch, wie in Micro-Electro-Mechanical Systemen, kurz MEMS, überwiegt eine laminare Strömung und der Wärmetransfer erfolgt maßgeblich aufgrund von Konduktion. Unabhängig vom Mechanismus, in beiden Fällen ist es die Wärmeleitfähigkeit, welche der limitierende Faktor ist. Gewöhnlich werden kostengünstige Fluide, wie Wasser oder Ethylenglykol, zum Transport verwendet. Der Nachteil zu festen Materialien sind dabei die deutlich geringeren Wärmeleitfähigkeiten der Flüssigkeiten. Darüber hinaus ist die Viskosität der Nanofluiden in der Anwendung von Einfluss, wobei eine höhere Viskosität zu schlechterem Wärmetransfer führt [1, 2].

Demnach ist es auch die Wärmeleitfähigkeit, die einen Vergleich der verschiedenen Materialien ermöglicht. Wie in Abbildung 1.1 zu sehen ist, liegen die Wärmeleitfähigkeiten der Fluide Ethanol, Ethylenglykol und Wasser deutlich unter denen von zum Beispiel Aluminiumoxid oder Carbon-Nanotubes.

Die Wärmeleitung durch homogene Fluide und Festkörper war hinreichend bekannt, als James Clark Maxwell mit Hilfe der Effektiven Medium Theorie (EMT) einen Ansatz zur Berechnung des Potentials in Sphären postulierte [9], welcher letztlich auch für die Wärmeleitfähigkeit von Dispersionen anwendbar ist. Die Wärmeleitfähigkeit einer homogenen Verteilung von (makroskopischen,) sphärischen Partikeln in einem Fluid lässt sich errechnen aus der Wärmeleitfähigkeit der Partikel k_p , des Fluids k_f , und der Konzentration φ

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + 2 k_f + 2 \varphi (k_p - k_f)}{k_p + 2 k_f - \varphi (k_p - k_f)}. \quad (1.1)$$

Jedoch sind makroskopische Partikel, zumindest wenn die Applikation des Wärmetransfers in Rohrströmungen betrachtet wird, hinreichend ungeeignet. Neben der gesteigerten Viskosität und dem erhöhten Druckverlust, den es auch bei mikroskopischen Partikeln gibt, kann es vermehrt zu Ablagerungen an den Rohrwänden und Verstopfungen kommen.

Mit Aufkommen der Nanotechnologie wurden die Partikel kleiner und wechselten vom Makro- zum Nanobereich. Stephen U. S. Choi und Jeffrey A. Eastman haben letztlich 1995 in ihrem

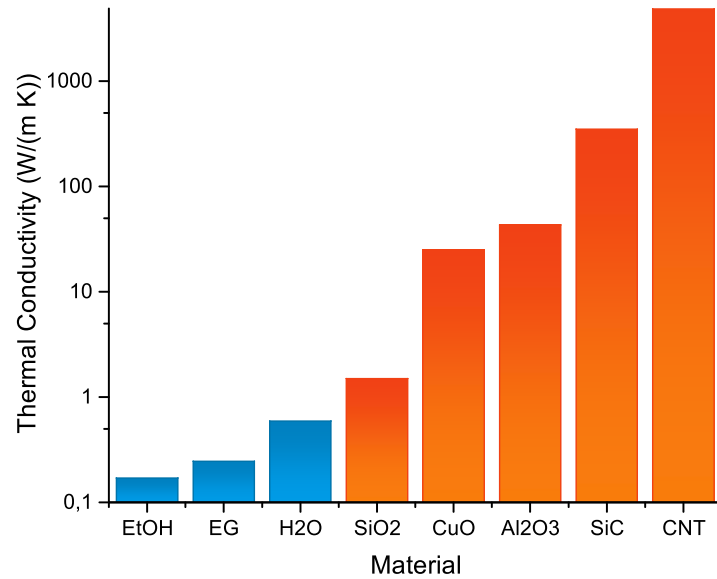


Abbildung 1.1: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Materialien [3–8].

Paper [10] beschrieben, dass “nanometer-sized particles can be suspended in industrial heat transfer fluids (...) to produce a new class of engineered fluids with high thermal conductivity”. Die Verwendung von kolloidalen Nanopartikeldispersionen im Bereich des Wärmetransfers sollte es ermöglichen, die Effektivität von Wärmetauschern zu erhöhen, von weiteren möglichen Anwendungen abgesehen. So wuchs das Interesse an Nanofluiden in den letzten 25 Jahren stark mit anfänglich einzelnen Publikationen [10, 11] auf über 2400 Publikationen in dem Jahr 2020 an [12], wie in Abbildung 1.2 gezeigt.

Der Einsatz von Nanopartikeln weitet sich seit Jahrzehnten weiter aus. Charakterisierend für diese ist, dass in mindestens einer Dimension eine Größe unter 100 nm erreicht wird [13]. Die für die Nanofluide verwendeten Nanopartikel sind vielfältig und aus diversen Materialien von reinen Metallpartikeln, über Metalloxide bis hin zu Carbon-Nanotubes oder Graphen-Plättchen. Untersucht wurde die experimentelle Wärmeleitfähigkeit der Nanofluide für ebendiese verschiedenen Materialien, in Abhängigkeit der Konzentration, Partikelgröße, Temperatur [14–22]. Ein Vergleich zwischen der Herstellung der Nanofluide und Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde 2009 in einer internationalen Benchmark-Studie untersucht [23]. Ergebnis dieser Studie war, dass die Daten in einem Bereich von $\pm 5\%$ um den Median streuten. Diese impliziert, dass eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit um wenige Prozente nicht detektierbar sei.

Schon in den ersten Jahren der Nanofluide kam die These zu anomalem Wärmetransfer auf [10, 11, 24, 25]. Diverse Studien versuchten dieses Phänomen mit verschiedenen Mechanismen zu erklären [24, 26]. Letztlich argumentierte Buongiorno [27], dass die Brown’sche Molekularbewegung und Thermophorese, also die Bewegung der Partikel entlang von Temperaturgradienten, die einzigen plausiblen Mechanismen in Bezug zum gesteigerten Wärmetransfer seien. Weitere einflussreiche Studien, wie die von Koblinski *et al.* [28], Khanafer *et al.* [29], oder Vadasz *et al.* [30], beschäftigten sich mit der Theorie des Wärmetransfers in Kombination mit experimentellen Daten. Eine aktuelle Studie von Buschmann *et al.* [31] zeigte in Übereinstimmung mit den vorherigen Studien, dass es keine Anomalien im konduktiven bzw. konvektiven Wärmetransfer

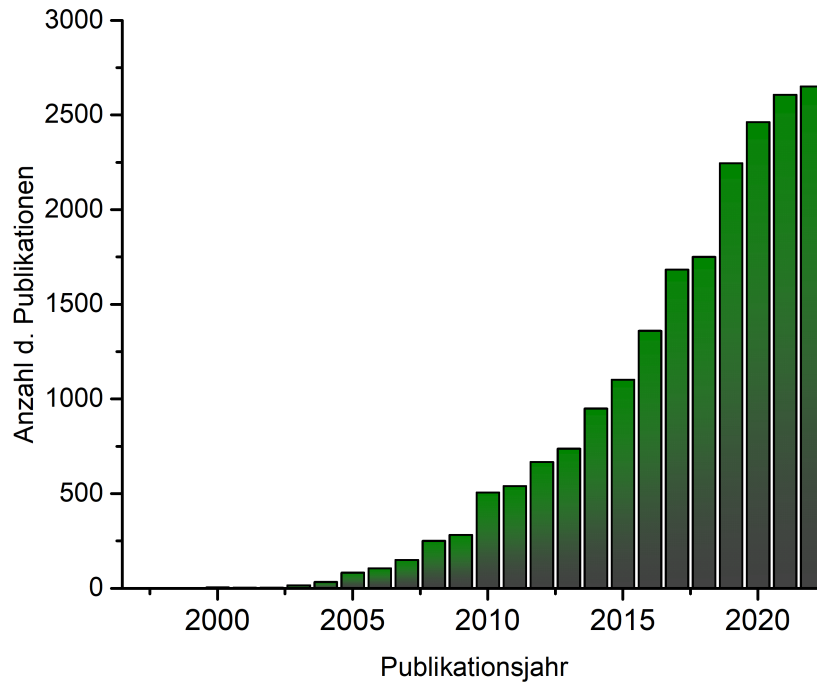


Abbildung 1.2: Mit Hilfe von Clarivate Web of Science ermittelte Anzahl an Publikationen zu dem Stichwort “nanofluids”.

gibt. Sofern die Wärmeleitfähigkeit und Viskosität des Fluides bekannt seien, kann der Wärmetransfer korrekterweise mit den etablierten Gleichungen für reine Flüssigkeiten bestimmt werden [31].

Trotz der wichtigen Erkenntnisse in Bezug zum Wärmetransfer von Nanofluiden aus den besagten und weiteren Studien [15, 32, 33], ist die Forschungslandschaft eher diffus. Zum einen sind in den experimentellen Daten teils große Diskrepanzen zu erkennen, zum anderen finden sich gar konträre Aussagen zu den Eigenschaften und Verhalten der Nanofluide in der Literatur [29, 34, 35]. In den letzten Jahren gibt es vermehrt die Verwendung von Neuronalen Netzwerken, um Trends aus den experimentellen Daten zu gewinnen oder eine generelle Korrelation zur Wärmeleitfähigkeit der Nanofluide zu beschreiben [36–43]. Nachteil dieser Studien ist jedoch häufig die Verwendung einzelner Datensätze oder einer zu hohen Anzahl an Parametern, die zum overfitting führen können.

Doch welche Informationen lassen sich aus einer Vielzahl experimenteller Daten ziehen? Zum einen stellt sich die Frage, wie vertrauenswürdig die einzelnen experimentellen Studien sind. Wurden bei der Messung mögliche Effekte übersehen, gibt es generelle Fehlerquellen und wie vergleichbar sind die Datensätze untereinander? Im Einklang dessen ist zu klären, inwieweit die EMT nach Maxwell mit den Daten vereinbar ist und welche Faktoren dieses beeinflussen. Zuletzt stellt sich ebenfalls die Frage, ob es unentdeckte Parameter oder Einflüsse gibt, die die Datensätze beeinflussen. Können aus diesen Daten Trends abgelesen werden oder sind die experimentellen Arbeiten kritisch zu hinterfragen. Diese Fragestellungen waren die treibende Kraft in dieser Arbeit. In den Kapiteln 2 und 3 werden Grundlagen erläutert und die statistischen Methoden vorgestellt, welche zur Untersuchung der Datenbank genutzt wurden. Das auf der Publikation [44] beruhende Kapitel 4 zeigt die Ergebnisse der Analyse zu Wasser-basierten

Kapitel 1 Motivation

Nanofluiden. Die Ergebnisse zu Ethylenglykol-basierten Nanofluiden sind in Kapitel 5 beschrieben [45]. Kapitel 6 zeigt eine erweiterte Analyse aller gesammelten Daten unter Verwendung von linear gemischten Modellen (LMM). Die gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 7 resümiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Wärmeübertragung

Die (erhöhte) Wärmeübertragung ist die grundlegende Eigenschaft von Nanofluiden, deren Grundlagen im Folgenden erläutert werden [46–48]. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt, dass Energie innerhalb eines abgeschlossenen Systems konstant ist. Jedoch kann durch Abführen der Energie in Form von Wärme über die Systemgrenze hinaus die Energiebilanz verändert werden. Wärme ist demnach definierbar als Energietransportform über eine thermodynamische Systemgrenze, welche aufgrund eines Temperaturunterschiedes und unter Veränderung der Entropie stattfindet. Beschrieben werden kann dieser Zusammenhang als

$$\delta Q = TdS, \quad (2.1)$$

hierbei beschreibt Q die Wärme, T die Temperatur und S die Entropie.

Aus molekularer Sicht lässt sich der Wärmetransport als zufällige Bewegung der Moleküle der Umgebung beschreiben. Die benachbarten Teilchen übertragen Energie über Stöße oder Schwingungen, was auch als thermische Bewegung oder molekulare Wärmeleitung bezeichnet wird.

Zur weiteren Betrachtung der Wärmeübertragung sind weitere Definitionen notwendig. Sofern die zeitliche Änderung der Wärme von Interesse ist, wird der Wärmestrom \dot{Q} verwendet

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}. \quad (2.2)$$

Der Wärmestrom, bezogen auf ein infinitesimales Flächenelement dA ist beschrieben durch die Wärmestromdichte \dot{q}

$$\dot{q} = \frac{d\dot{Q}}{dA}. \quad (2.3)$$

2.1.1 Arten der Wärmeübertragung

Die Wärmeübertragung kann in drei Arten unterschieden werden: Wärmeleitung, auch Konduktion genannt, Konvektion und Strahlung. Die letzte Form der Wärmeübertragung wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt, findet in der folgenden Zusammenfassung aber keine weitere Beachtung, da der Einfluss der strahlungsbedingten Wärmeübertragung als vernachlässigbar angesehen wird [27].

Kapitel 2 Grundlagen

Die Wärmeleitung tritt in festen Stoffen und Fluiden auf, sofern ein Temperaturunterschied vorhanden ist. Dabei wird der Wärmefluss in Richtung des Temperaturgradienten von der höheren zur tieferen Temperatur beschrieben. Träger des Energietransportes sind je nach Medium Atome, Moleküle, Elektronen oder Phononen, sogenannte Energiequanten. Unterschieden wird in stationäre und instationäre Wärmeleitung. Die Wärmestromdichte \dot{q} und die Temperatur T seien von Ort x und Zeit t abhängig

$$\dot{q} = \dot{q}(x, t) \quad (2.4)$$

$$T = T(x, t), \quad (2.5)$$

so strömt bei konstanten Temperaturen T_1, T_2 durch die Fläche A die Wärmestrom \dot{Q} , welches als stationäre Wärmeleitung bezeichnet wird. Das Gesetz der Wärmeleitung nach Fourier beschreibt die Änderung der Wärmestromdichte als

$$\vec{q} = -k\nabla T, \quad (2.6)$$

wobei das Minuszeichen gemäß dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Richtung des Temperaturgefälles deutet. Der Proportionalitätsfaktor k ist eine stoffspezifische Größe und beschreibt die Wärmeleitfähigkeit. Diese ändert sich je nach Material, hierbei zeigen Kristalle, ob metallisch oder nicht-metallisch, höhere Leitfähigkeiten als amorphe Stoffe. Tendenziell gilt auch, je dichter ein Stoff gepackt ist (bezogen auf Atome/ Moleküle), desto besser ist die Wärmeleitung. In Nichtleitern, sogenannte Dielektrika, übernehmen Phononen den Transport der Wärme über Kohäsionskräfte. Dabei gilt analog der Fluss der Wärme von hoher Schwingungsintensität zu niedriger Schwingungsintensität. In Metallen werden die Schwingungen der Phononen und die Bewegung der freien Valenzelektronen, auch bekannt als Elektronengas, kombiniert, obgleich der Wärmetransport durch die Elektronen zumeist überwiegt.

Sofern sich bei zeitlicher Änderung die lokalen Temperaturen des Körpers ändern, so handelt es sich um instationäre Wärmeleitung ohne innere Wärmequellen, welche über folgende Differentialgleichung beschrieben werden kann

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\nabla^2 T, \quad (2.7)$$

wobei a die Temperaturleitfähigkeit darstellt mit $a = k/\rho c_p$, sodass analog gilt

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{q}. \quad (2.8)$$

Die Konvektion beschreibt die zusätzliche Wärmeübertragung von strömenden Fluiden, wobei der Wärmeübergang maßgeblich durch das Strömungsfeld beeinflusst wird. Die Fluidteilchen binden die Wärme als innere Energie an sich und tauschen diese an der Grenzfläche mit Festkörpern aus. Die Wärmestromdichte an der Oberfläche kann beschrieben werden mit

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = \alpha_K (T_F - T_W). \quad (2.9)$$

Hierbei beschreibt α_K den Wärmeübergangskoeffizient und $T_F - T_W$ die treibende Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Wand. Generell lässt sich die Konvektion in freie und erzwungene Konvektion unterscheiden. Sofern die Wärmeübertragung lediglich aufgrund von Temperaturgradienten und Dichteunterschieden stattfindet, handelt es sich um freie Konvektion. Haben

Kapitel 2 Grundlagen

äußere Kräfte, wie zum Beispiel eine Pumpe, Einfluss auf die Wärmeübertragung, so handelt es sich um erzwungene Konvektion. Nusselt hat dabei gezeigt, dass der Wärmeübergang von verschiedenen Parametern abhängt wie dem Zustand der Strömung (gezwungen oder frei), Geschwindigkeit der Strömung, der Geometrie des Raumes, Stoffeigenschaften des Fluides, welches vereinbar werden kann als

$$\alpha_K = \alpha(T_W, T_F, \rho, c_p, k, \nu, \beta_{therm}, c, L, g, \dots). \quad (2.10)$$

Hierbei beschreibt ν die kinematische Viskosität, β_{therm} den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, c die Strömungsgeschwindigkeit, L die charakteristische Bezugslänge und g die Erdbeschleunigung. Der Wärmeübergang lässt sich mit dem Gesetz der physikalischen Ähnlichkeiten beschreiben, sodass die wichtigen Parameter in dimensionslose Kennzahlen kombiniert werden.

Die Mouromtseff-Zahl Mo [49, 50] bestimmt das effektive Verhältnis von Suspensionen im Bereich der Wärmeübertragung. Je höher die Mouromtseff-Zahl, umso höher die Wärmeübertragung. Die Werte der Dichte ρ und der Wärmekapazität c_p werden über die Konzentration bestimmt, während die Wärmeleitfähigkeit k und die Viskosität μ experimentell ermittelt werden

$$Mo = \frac{\rho^{0.8} k^{0.67} c_p^{0.33}}{\mu^{0.47}}. \quad (2.11)$$

Die Reynolds-Zahl Re beschreibt das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Reibungskräften

$$Re = \frac{c L}{\nu} = \frac{c L \rho}{\mu}, \quad (2.12)$$

wobei die kinematische Viskosität ν zur dynamischen Viskosität μ als $\nu = \mu/\rho$ beschrieben ist. Die Grashof-Zahl Gr zeigt das Verhältnis der Auftriebskräfte zu den Reibungskräften

$$Gr = \frac{g L^3 \beta_{therm} (T_W - T_0)}{\nu^2}. \quad (2.13)$$

Die Prandtl-Zahl Pr gibt das Verhältnis der kinematischen Viskosität zur Temperaturleitfähigkeit an

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\nu \rho c_p}{k}. \quad (2.14)$$

Die Rayleigh-Zahl Ra beschreibt den Zustand des Strömungsfeldes bei freier Konvektion

$$Ra = Gr Pr. \quad (2.15)$$

Die Nusselt-Zahl Nu entspricht dem Wärmeübergangskoeffizient und beschreibt den konvektiven Wärmeübergang zwischen einer festen Oberfläche und einem strömenden Fluid

$$Nu = \frac{\alpha_K L}{k}, \quad (2.16)$$

wird aber allgemein für erzwungene Konvektion als Funktion in Abhängigkeit der folgenden Parameter angegeben

$$Nu = f(Re, Pr, \text{Geometrie}, T_0/T_W). \quad (2.17)$$

2.2 Effektive Medium Theorie nach Maxwell

Die effektive Medium Theorie (EMT) ist eine analytische Methode, um ein System auf Basis seiner Komponenten zu beschreiben und mit den experimentell gemessenen Werten in Einklang zu bringen [51, 52]. James C. Maxwell entwickelte diese Theorie für das elektrische Potential für makroskopische Partikel in einer Dispersion, welches anschließend analog dazu für andere Parameter wie der thermischen Leitfähigkeit beschrieben wurde [9, 53, 54]. Dort beschreibt er sinngemäß, dass sphärische Partikel mit einem bestimmten Radius und der Wärmeleitfähigkeit k_p in einem Kontinuum mit der Wärmeleitfähigkeit k_f dispergiert sind. Wenn das System einem Temperaturgradienten ausgesetzt wird, so lässt sich die effektive Wärmeleitfähigkeit k_{eff} ermitteln. Wie bereits in Kapitel 1 als Gleichung 1.1 dargestellt, zeigt Gleichung 2.18 diesen Zusammenhang, welcher in Abbildung 2.1 skizziert wird,

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + 2 k_f + 2 \varphi (k_p - k_f)}{k_p + 2 k_f - \varphi (k_p - k_f)}. \quad (2.18)$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit k_{eff} wird ermittelt aus der Wärmeleitfähigkeit der Partikel k_p , der Wärmeleitfähigkeit des Fluids k_f und dem volumetrischen Konzentrationsanteil φ .

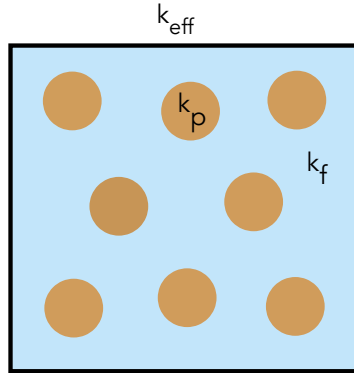


Abbildung 2.1: Skizze zur Wärmeleitfähigkeit nach Maxwells EMT [9].

Die von Maxwell hergeleitete EMT bedingt, dass es sich um geringe Konzentrationen handelt und die Partikel homogen dispergiert sind. Gleichzeitig werden mit dieser Theorie eine obere und untere Grenze beschrieben, welche von Hashin und Shtrikman hergeleitet wurden [54, 55]. Gleichung 2.19 zeigt die sogenannten Hashin-Shtrikman (H-S) Grenzen

$$k_f \left[1 + \frac{3\varphi(k_p - k_f)}{3k_f + (1 - \varphi)(k_p - k_f)} \right] \leq k_{eff} \leq k_p \left[1 - \frac{3(1 - \varphi)(k_p - k_f)}{3k_p - \varphi(k_p - k_f)} \right]. \quad (2.19)$$

Die untere Grenze entspricht Maxwells EMT, in welchem die Partikel homogen dispergiert sind und das Fluid die kontinuierliche Phase darstellt. Dementsprechend wird die Wärme hauptsächlich durch das Fluid übertragen. Die obere Grenze beschreibt den Zustand bei hohen Konzentrationen von $\varphi \approx 1$. Die Partikel bilden die kontinuierliche Phase, in welchem das Fluid dispergiert ist. Hierbei sei anzumerken, dass eine dichteste Packung von sphärischen Partikeln lediglich 74% des Gesamtvolumens einnimmt [56], und diese obere H-S Grenze faktisch nicht erreichbar scheint. Dennoch besteht selbst bei niedrigen Konzentrationen die Möglichkeit der

Perkolation und Verkettung von Partikeln, welche besser mit der oberen Grenze beschrieben werden können. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Wärmeübertragung in beiden Grenzbereichen.

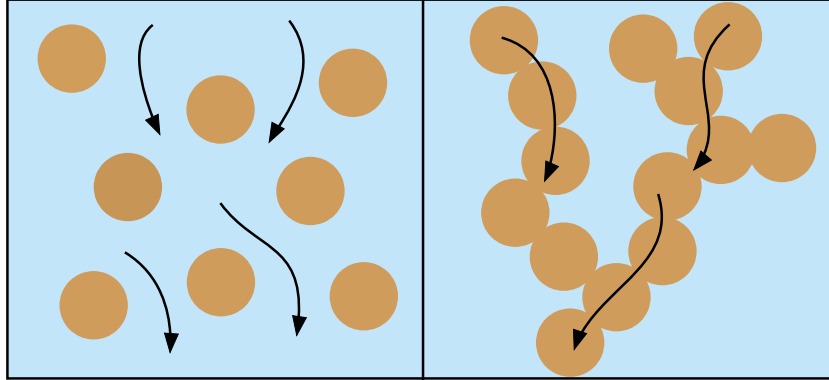


Abbildung 2.2: Visualisierung der Wärmeübertragung in Nanofluiden in den H-S Grenzen.

Im Bereich geringer Konzentrationen ist es legitim, Maxwells EMT zu linearisieren. Mit der Bedingung $k_p \gg k_f$ und der Linearisierung über $\varphi = 0$, erhält man eine Näherung von $k^* \approx k_{eff}/k_f$ mit

$$k^*(\varphi) = 1 + \beta_{\varphi, \text{Maxwell}} \varphi, \quad (2.20)$$

wobei

$$\beta_{\varphi, \text{Maxwell}} = 3 \frac{(k_p - k_f)}{(k_p + 2k_f)}. \quad (2.21)$$

Der Koeffizient $\beta_{\varphi, \text{Maxwell}}$ steigt monoton mit der Wärmeleitfähigkeit der Partikel k_p . Genauer gesagt, ergibt die untere Grenze bei sehr viel kleineren Leitfähigkeiten der Partikel als des Fluids ($k_p \ll k_f$) $\beta_{\varphi, \text{Maxwell}} = -1.5$. Die obere Grenze zeigt folglich für sehr viel größere Leitfähigkeiten der Partikel als das Fluid ($k_p \gg k_f$) $\beta_{\varphi, \text{Maxwell}} = 3$. Somit resultiert für den Koeffizienten $\beta_{\varphi, \text{Maxwell}}$ aus der linearen Maxwell Gleichung (2.20), $\beta_{\varphi, \text{Maxwell}} \in [-1.5, 3]$.

Analog dazu kann auch die obere Grenze nach Hashin-Shtrikman mit $\varphi k_p/k_f = 0$ linearisiert werden

$$k^*(\varphi) = 1 + \frac{2}{3} \varphi \left(\frac{k_p}{k_f} \right). \quad (2.22)$$

Die Linearisierung der Grenzen nach Hashin-Shtrikman in Gleichung 2.20 und 2.22, dargestellt mit schwarzen Linien, im Vergleich zu Maxwells EMT (Gleichung 2.18), zu sehen als gestrichelte Linie, ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Gezeigt ist die Wärmeleitfähigkeit k^* in Abhängigkeit der Konzentration für das System Aluminiumoxid-Wasser (links) und Siliciumcarbid-Wasser (rechts), bei welchem Aluminiumoxid eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit k_p besitzt als Siliciumcarbid [3, 4, 6], wie auch in Abbildung 1.1 gezeigt. Dass die Linearisierung von Gleichung 2.20 nur für kleine Konzentrationen gilt, ist in beiden Teilen ersichtlich, wobei diese im Fall von SiC-Wasser aufgrund der Skalierung schwieriger zu erkennen ist. Die Linearisierung der oberen Grenze zeigt verdeutlicht die Unvereinbarkeit von Maxwells EMT mit hohen Konzentrationen. Im Vergleich der beiden Materialien zeigt sich, dass mit höherer Wärmeleitfähigkeit der Partikel die Steigung im Bereich der hohen Konzentrationen zunimmt, während die Steigung in den kleinen Konzentrationsbereichen keinen signifikanten Unterschied zeigt.

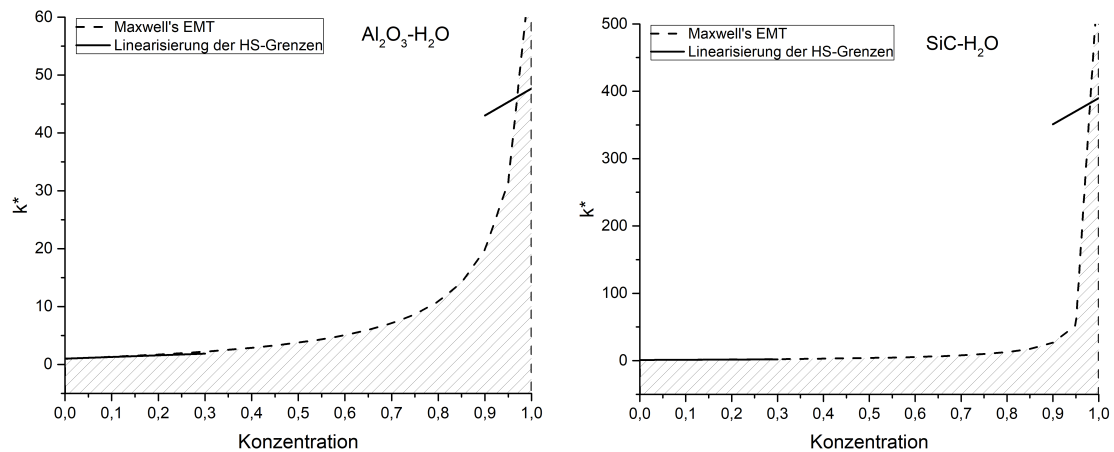


Abbildung 2.3: Darstellung von Maxwells EMT (gestrichelte Linie) und der Linearisierungen in den Grenzbereichen (schwarze Linie) in Abhängigkeit der Konzentration φ für die Systeme Aluminiumoxid- Wasser (links) und Siliciumcarbid-Wasser (rechts).

2.3 Herstellung und Stabilisierung von Nanofluiden

2.3.1 Herstellung

Die Herstellung von Nanofluiden wird generell in zwei Methoden unterschieden [13, 34, 57–59]. Dies ist zum einen die Herstellung der Nanopartikel in Dispersion, auch als *One-Step Methode* bezeichnet. Die andere Methode, die *Two-Step Methode*, beinhaltet erst die Herstellung der Nanopartikel, welche im Anschluss in das gewünschte Fluid dispergiert werden. Gängige Fluide sind dabei sämtliche Wärmeübertragungsmedien, wie Wasser, Ethylenglykol, Ethanol, sowie verschiedene Öle, wie zum Beispiel Silikon-Öle.

One-Step Methode

Die Herstellung von Nanopartikeln in Dispersion erfolgt zum Beispiel durch Fällungsreaktionen, Mikrowellensynthesen oder Gasphasenabscheidungen (physical vapor deposition). Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Stabilisierung der Dispersion. Aufgrund dessen, dass zum Beispiel bei Fällungsreaktionen die Synthese perfektioniert wurde, sind die Dispersionen in der Regel sehr stabil [60–62]. Diese Methode eignet sich besonders für reine Metall-Partikel, welche leicht oxidieren [60].

Two-Step Methode

Die *Two-Step Methode* trennt die Schritte der Nanopartikelsynthese und Dispersion in dem Fluid in einzelne Schritte auf. So können jegliche Synthesemethoden für Nanopartikel oder kommerzielle Produkte verwendet werden, welche im Anschluss im gewünschten Fluid dispergiert werden. Die Dispersion erfolgt mit Hilfe von Ultraschallbädern, um Aggregationen zu vermeiden. Diverse Studien zeigen den Einfluss von Ultraschall auf die Dispersion von Na-

nofluiden [63–66]. In der *Two-Step Methode* ist drauf zu achten, dass die richtigen Bedingungen wie ein geeigneter pH-Wert gewählt werden. Dieses hat einen großen Einfluss auf die Stabilität und wird in Abschnitt 2.3.2 erläutert.

Die Unterscheidung der Herstellung von Nanofluiden bedingt, dass Unterschiede zu erwarten sind, sofern die Nanopartikel direkt in dem Fluid synthetisiert und dispergiert werden, oder ob dieses in separaten Schritten getan wird. Dass dieser Unterschied zumindest für Edelmetall-Nanopartikel nicht existiert, konnte durch mehrfaches dispergieren und redispersieren der Nanopartikel gezeigt werden [67].

2.3.2 Stabilisierung

Die Stabilität einer Dispersion hat unmittelbaren Einfluss auf ihre Eigenschaften. Diese ist abhängig von verschiedenen Faktoren, sodass diverse Zustände der Dispersion auftreten können. Angestrebt wird oft die homogene Verteilung der Nanopartikel in Dispersion, in welcher die Partikel sich nicht berühren. Die homogen verteilte Dispersion bildet auch die Grundlage für Maxwell's Effektive Medium Theorie. Sofern die Bedingungen nicht mehr ideal sind beziehungsweise die Konzentration steigt, beginnen die Nanopartikel zu agglomerieren. Die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration steigt ebenfalls mit steigender Temperatur und sinkender Nanopartikelgröße [28]. Dieses kann von leichter Agglomeration, in welcher sich die Nanopartikel in wenigen Punkten berühren, jedoch ihre spezifische Oberfläche behalten, bis zu starker Agglomeration ändern. In letzterem Punkt überlappen die Partikel in vielen Punkten und verringern somit ihre spezifische Oberfläche. Ein besonderer Fall bildet die Perkolation. Die Nanopartikel verketteten sich miteinander, um daraus ein Netzwerk zu bilden, aus welchem sich ein Pfad hoher thermischer Leitfähigkeit entwickelt, wie auch in Abbildung 2.2 dargestellt [28, 32, 53]. Im Gegensatz zu Aggregaten, in welchen die Nanopartikel ineinander verschmelzen, sind Agglomerate mit physikalischen Methoden (z.B. Ultraschall) voneinander zu lösen.

Kinetische Stabilität

Wenn Substanzen, wie zum Beispiel Nanopartikel, in polaren Medien, wie zum Beispiel Wasser, dispergiert werden, bilden diese Oberflächenladungen aus. Grund hierfür können verschiedene Mechanismen sein wie Ionisierung, Ionen-Adsorption oder Freisetzung, oder Ionen-Diffusion. Bei der Ionen-Diffusion diffundieren Gegenionen aufgrund der internen Kristallstruktur an die Oberfläche und bilden eine elektrische Doppelschicht (EDL) aus. Diese Oberflächenladungen beeinflussen die Verteilung der Ionen im polaren Medium, sodass sich hier eine diffuse Doppelschicht einstellt [68, 69]. Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Aufbau der EDL.

Die elektrische Doppelschicht besteht aus der sogenannten Stern-Schicht, die innere Schicht in welcher adsorbierte Ionen auftreten können. Um diese schließt sich die diffuse Schicht, in welcher die Ionen sich aufgrund elektrischer Kräfte und thermischer Bewegung verteilen.

Die Stabilität einer Dispersion wird mit Hilfe des Zeta-Potentials gemessen. Diese wird näherungsweise an der Stern-Schicht approximiert. Für jede Substanz gibt es einen isoelektrischen Punkt, an welchem keine Oberflächenladung auftritt. Diese Ladungen sind zum einen durch die Ladungen der kristallographischen Struktur oder den pH-Wert beeinflusst. An diesem Punkt entwickelt sich keine elektrische Doppelschicht und das Zeta-Potential ist $\zeta = 0$ mV. Mit Aus-

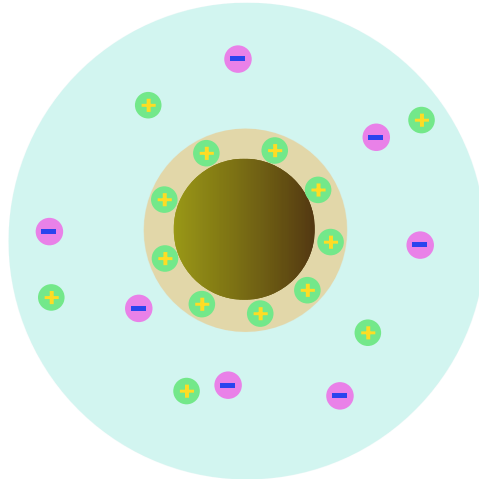


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der elektrischen Doppelschicht. Um den Nanopartikel (Mitte) bildet sich die Stern-Schicht (beige) und diffuse Schicht (blau). Die positiven Ionen sind grün und die negativen Ionen sind pink dargestellt.

bau der elektrischen Doppelschicht steigt das Zeta-Potential und die Stabilität der Dispersion erhöht sich. Von einer stabilen Dispersion kann man ab Potentialen von $\zeta = \pm 30$ mV sprechen. Die Stabilität einer Dispersion erhöht sich mit steigendem Abstand auf der pH Skala vom isoelektrischen Punkt [32, 68, 70].

An der Oberfläche der Partikel können sich nicht nur Ionen, sondern auch Wasser-Moleküle adsorbieren. Die durch Wasserstoffbrücken gebundenen Moleküle bilden ebenfalls eine Schutzschicht um den Partikel und schirmen den Partikel über abstoßende Kräfte von anderen Partikeln ab [71]. Weitere repulsive und attraktive Kräfte, die zwischen den Partikeln agieren, nehmen ebenfalls Einfluss auf die Stabilität. Zum einen wären dies die repulsiven Coulomb-Kräfte, welche sich ausbilden, wenn die elektrischen Doppelschichten überlappen. Die Born-Repulsion sind sich bildende, abstoßende Kräfte aus der Überlappung der Elektronenwolken. Zuletzt gibt es noch die London-Dispersions-Kräfte, welche sich aufgrund der Elektronenbewegung zwischen zwei beliebigen Molekülen ausbilden [72].

Surfaktanten

Die Zugabe von Surfaktanten in die Dispersion kann zur Stabilisierung der Dispersion beitragen, obgleich es auch zu einer Destabilisierung führen kann. Surfaktanten sind grenzflächenaktive Verbindungen, welche sich an Grenzflächen anlagern und Monoschichten bilden. Durch Ausbildung der Monoschichten werden die Eigenschaften der Ober- und Grenzflächen verändert. Die hydrophilen Gruppen der Surfaktanten adsorbieren an der Oberfläche der Partikel. Hierdurch wird die Oberflächenaktivität, der pH-Wert und die Oberflächenenergie der Nanopartikel beeinflusst [73]. Ab einer bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellenkonzentration (cmc), bilden sich Mizellen aus den Surfaktanten [68]. Die Moleküle aggregieren hierbei in verschiedenen Formationen, wie Sphären, Röhren oder Doppelschichten. Da sich die Surfaktanten an der Oberfläche der Dispersion anlagern, kann unter Messung der Oberflächenspannung bestimmt werden, ab welchem Bereich die kritische Mizellenkonzentration erreicht ist [68].

Die Anlagerung von Verbindungen an der Oberfläche der Partikel dient der sterischen Stabilisierung der Dispersion. Aufgrund der modifizierten Oberfläche mit der Verbindung bilden diese einen Schutz vor der Agglomeration mit anderen Partikeln. Der Nachteil ist die verringerte spezifische Oberfläche der Partikel [68, 73].

2.4 Charakterisierungsmethoden

Unabhängig von der Herstellungsmethode, ist die Charakterisierung des Nanofluides unabhängig. Gerade im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Nanofluide gibt es bestimmte Eigenschaften, die ermittelt werden müssen. Die verschiedenen Charakterisierungsmethoden, deren Beschreibungen aus [56, 74, 75] entnommen wurden, wurden in essentielle und weitere Messungen aufgeteilt. Hier sind die essentiellen Messungen diejenigen, welche als absolut notwendig erachtet werden, um ein Mindestmaß an Qualität zu garantieren. Die weiteren Messungen sind sinnvolle Ergänzungen, welche durchgeführt werden können.

2.4.1 Essentielle Messungen

Zunächst einmal ist die Größe der Nanopartikel beziehungsweise deren Größenverteilung eine wichtige Kennzahl. Dies kann durch verschiedene Methoden, optimalerweise durch eine Kombination mehrerer, erfolgen. Bei der Verwendung von kommerziellen Nanopartikeln ist eine Größe(nverteilung) angegeben. Diese sollte jedoch überprüft werden [15]. Die *Elektronenmikroskopie* bietet mit der *Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM)* und der *Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM)* zwei Möglichkeiten, bei denen die Morphologie und Größe der Nanopartikel erfasst werden kann. Bei der sogenannten *BET* Methode, benannt nach den Entwicklern *Brunauer - Emmett - Teller*, wird die spezifische Oberfläche der Nanopartikel mit Hilfe von Adsorptionsmessungen bestimmt. Die Berechnung der Größe der Nanopartikel erfolgt dann aus der gemessenen Oberfläche. Die *dynamische Lichtstreuung (DLS)* misst im Gegensatz zu den anderen Methoden die Größenverteilung der Nanopartikel in Dispersion. Diese Werte können sich insofern unterscheiden, als dass in Dispersion der hydrodynamische Radius der Partikel erfasst wird, welcher aus dem Partikel und sich anlagernden Molekülen (z.B. Wasser) besteht. Des Weiteren ist in Dispersion ersichtlich, ob sich Agglomerate aus den Nanopartikeln ausgebildet haben.

Zur weiteren Charakterisierung der Dispersion ist es wichtig, in welchem Zustand die Nanopartikel in der Dispersion vorliegen. Wie bereits erwähnt, ist die Messung der Größenverteilung mittels dynamischer Lichtstreuung ein erster Hinweis auf Agglomerate oder eine homogene Verteilung. Das Zeta-Potential gibt Aufschluss über die Stabilität der Dispersion. Mit höherem Zeta-Potential erhöhen sich auch die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, sodass ab Potentialen von $\zeta = \pm 30$ mV von einer stabilen, homogenen Dispersion gesprochen werden kann. Die Messung der Viskosität ist ebenfalls von Bedeutung. Mit steigender Verzweigung und Agglomeration der Partikel ändert sich auch die Viskosität, wie eindrücklich von Bouguerra *et al.* gezeigt [50].

2.4.2 Weitere Messungen

Diese weiteren Messungen können für die Charakterisierung der Nanopartikel oder Dispersion hilfreich sein, sind aber vergleichsweise weniger von Bedeutung. Mit der Röntgendiffraktometrie lassen sich die hergestellten Nanopartikel auf die Kristallstruktur, Kristallitgröße und Reinheit charakterisieren. Sofern Surfactanten oder Oberflächenfunktionalisierungen vorgenommen wurden, kann mittels Infrarot-Spektroskopie die Zusammensetzung an der Nanopartikeloberfläche ermittelt werden. Durch Messung der Oberflächenspannung der Dispersion kann ermittelt werden, ob die kritische Mizellenkonzentration nach Zugabe von Surfactanten erreicht wurde. Wichtige Eigenschaften in Hinblick auf die Messung der Wärmeleitfähigkeit sind die Bestimmung der Dichte und der Wärmekapazität der Nanopartikel beziehungsweise der Dispersion.

2.5 Experimentelle Messung der Wärmeleitfähigkeit

Der Bestimmung der potentiell erhöhten Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden liegt eine experimentelle Messung zu Grunde. Dies wird dadurch erschwert, dass die Wärmeleitfähigkeit eine der am schwierigsten zu messenden Materialeigenschaften ist [69, 76]. Vor allem die isolierte Messung der Konduktion, ohne den Einfluss von Konvektion oder Strahlung, bedingt diese Schwierigkeit [77]. Es gibt mittlerweile verschiedene Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit, die in transiente und stationäre Methoden unterteilbar sind [69, 75, 78]. Bei den transienten Messungen wird die Temperatur aufgrund einer Messung variiert, bei stationären Messungen wird die Temperatur konstant gehalten. Am weitesten verbreitet ist dabei die *Transient Hot Wire* Methode. Diese genießt hohe Anerkennung und wurde auch zur Messung vieler standardisierter Referenzdaten verwendet [69, 76, 78]. In den folgenden Abschnitten werden die gängigen Methoden kurz erläutert. Im letzten Abschnitt werden noch einmal potentielle Fehlerquellen, die bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit auftreten können, zusammengetragen.

Transiente Methoden

Die *Transient Hot Wire* Technik ist, wie bereits erwähnt, die am weitesten verbreitetste und populärste Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit. Der Name leitet sich von dem Messprinzip ab. Ein dünner, langer, vertikaler Draht wird in die zu untersuchende Probe getaucht und aufgeheizt. Hieraus ergibt sich ein Temperaturunterschied zwischen Draht und Probe und die Wärmeleitfähigkeit lässt sich aus dem Gradient der Temperaturänderung ableiten. Die Messzeit ist relativ kurz, welches die Wahrscheinlichkeit für den Einfluss von Konvektion auf die Messung verringert. In gesättigten Proben stößt diese Technik an ihre Grenzen. Gleichzeitig gibt es verschiedene Verbesserungen, die für verlässlichere Ergebnisse sorgen. Beispielfhaft sei hierbei die Verwendung von zwei Drähten oder Isolierung des Drahtes zu nennen.

Die *Transient Plane Source (TPS)* ist im wesentlichen eine ähnliche Methode wie die *Transient Hot Wire*. Anstelle eines Drahtes wird eine Sonde, welche gleichzeitig als Wärmequelle und Temperatursensor fungiert, in die zu analysierende Probe getaucht. Die Daten bezüglich der Temperaturänderung werden mit Hilfe von Fourier's Gesetz zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit genutzt. Vorteil dieser Probe ist, dass natürliche Konvektion ermittelt werden kann. Gleichzeitig handelt es sich um eine schnelle und handliche Methode.

Bei der *3-Omega* Technik wird, erneut ähnlich wie bei den vorherigen Techniken, ein als Wärmequelle und Temperatursensor dienender, isolierter Metalldraht in die Probe getaucht. Ein sinusförmiger Strom wird bei einer Frequenz ω in den Draht geleitet, welcher ein Temperaturanstieg der Frequenz 2ω in der Probe verursacht. Aus der resultierenden Temperaturschwingung bei 3ω lässt sich die Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Mit dieser Technik sind ebenfalls Stabilitätsmessungen zur Sedimentation möglich. Ein Nachteil ist die geringe Präzision im Bereich niedriger Wärmeleitfähigkeiten.

Die *Laser Flash Apparatur* ist deutlich größer als die vorherigen, eher handlichen Geräte. Die Messung der Temperaturleitfähigkeit erfolgt in speziellen Probenhaltern, in welche die Probe gefüllt wird. Dieses wird zunächst in einen Ofen platziert und auf eine Referenztemperatur erhitzt, anschließend wird die Probe mit einem kurzen Laserpuls erhitzt. Ein Detektor ermittelt den Temperaturanstieg und berechnet die Temperaturleitfähigkeit. Aufgrund der sehr kurzen Messzeiten können auch hier die Einflüsse von Konvektion auf die Wärmeleitfähigkeit minimiert werden. Ähnlich wie bei der 3-Omega Technik lässt auch bei Laser Flash die Präzision in Bereichen geringer Leitfähigkeit nach.

Die *Temperatur Oszillation* verwendet eine zylindrische Zelle kombiniert mit einem *Peltier-Element*, welches die Temperatur ändert. Die Antwort des Fluids auf die Temperaturoszillation ergibt die Temperaturleitfähigkeit, aus welcher die Wärmeleitfähigkeit abgeleitet wird.

Die *photoakustische Messung* bestimmt die Wärmeleitfähigkeit von Proben in Form von dünnen Filmen. Neben diesem Flüssigkeitsfilm wird eine Schallwelle aufgrund einer Temperaturänderung generiert. Ein Laser erhitzt anschließend die Probe, wodurch die entstehenden Wärmestrahlen in Form eines akustischen Signals gemessen werden.

Stationäre Methoden

Eine weit verbreitete, stationäre Methode ist die *Steady State Parallel Plate Technik*, welche sich das Prinzip der eindimensionalen Wärmeleitung und das Konzept des thermischen Widerstandes zu Nutze macht. Zwischen zwei parallele Platten wird das Fluid eingefüllt. Nachdem sich eine feste Temperaturdifferenz zwischen der oberen und unteren Platte eingestellt hat, kann der Wärmefluss gemessen und die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Trotz dessen, dass sich bei dieser Methode natürliche Konvektion nicht vermeiden lässt, ist dieses eine einfache und verlässliche Methode. Gleichzeitig sollte bedacht werden, sämtliche Wärmeverluste miteinzubeziehen.

Bei der *Thermal Comparator Methode* wird, wie der Name bereits vermuten lässt, die gemessene Temperatur mit einer Referenzkurve verglichen. Ein Temperaturfühler wird in Kontakt mit der Oberfläche der Probe gebracht und so lange erhitzt, bis eine konstante Temperaturdifferenz erreicht wird. Die bei der konstanten Differenz gemessene Temperatur wird anschließend mit Referenzen verglichen. Diese Methode ist sehr empfindlich und Konvektion kann ausgeschlossen werden.

Die Methode der *Cylindrical Cell* misst die Wärmeleitfähigkeit der Fluidprobe, welche sich in Form eines dünnen Films zwischen zwei koaxialen Zylindern befindet. Der Wärmefluss fließt vom inneren zum äußeren Zylinder und passiert die Probe unter stationären Bedingungen. Die Wärmeleitfähigkeit errechnet sich aus der Temperaturdifferenz der Zylinder und dem Wärmefluss, wenn auch die potentielle Bildung von Konvektion mit bedacht werden muss.

Fehlerquellen

Wie bereits beschrieben kann die experimentelle Messung der Wärmeleitfähigkeit mittels diverser Methoden durchgeführt werden. Für viele Techniken sind kommerzielle Geräte verfügbar, welche jedoch nicht für Nanofluide konzipiert wurden [77]. Die Messungen von kolloidalen Nanopartikeln können aus verschiedenen Gründen die Messung beeinflussen, wie weiter unten beschrieben. Darüber hinaus wird in kommerziellen Produkten die Präzision gegen eine einfache Handhabung und kürzere Messzeiten geopfert, um attraktiver für die potentiellen Kunden zu wirken. Dieses wären zum Beispiel verkürzte Drähte, der Einfluss von Konvektion oder Strahlung [76, 79]. Daraus folgen diverse Fehler und verfälschte Daten, welche nicht mit Referenzmessungen übereinstimmen [76]. Vor allem bei Messungen mit der *Transient Hot Wire* Methode und Carbon-Nanotubes ergaben sich große Abweichungen in den Messergebnissen [80].

Einige Fehlerquellen lassen sich durch geschicktes Design eliminieren, wie Abweichungen durch Konvektion oder den Knudsen-Effekt [80]. Der Knudsen Effekt, oder auch Knudsen-Diffusion genannt, beschreibt das Diffusionsverhalten von Teilchen, die häufiger mit der Wand bzw. Begrenzung zusammenstoßen als mit anderen Teilchen [81]. Andere Fehlerquellen sind relativ gering, sodass der Einfluss vernachlässigbar klein ist. Hierzu zählen der Durchmesser des Drahtes, Strahlung oder viskose Erwärmungen. Dennoch gibt es Fehler, welche nicht in die ersten Kategorien gehören und welche es besonders zu berücksichtigen gilt. Das wäre die Wärmekapazität des Drahtes, die Variation der Eigenschaften der Probe mit Temperatur, Einflüsse der Isolationsschichten oder der Zeitrahmen der Messung [78, 80].

Im direkten Bezug auf Nanofluide können Fehler aufgrund von Agglomerationen in den Messwerten auftreten. Besonders Perkolationen, welche mit einer Erhöhung der Viskosität einhergehen, liefern andere Messergebnisse als homogen verteilte Dispersionen [78]. Anfällig für Fehler sind einige Techniken aufgrund elektrisch geladener Nanofluide. So kann es zur Erzeugung von Wärme beitragen und die elektrische Doppelschicht der einzelnen Nanopartikel beeinflussen. Generell ist die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Grenzschicht notwendig für eine akkurate Messung der Wärmeleitfähigkeit. Ein letzter Punkt wären hohe Temperaturgradienten bei der *Transient Hot Wire* Technik, welche die Nanopartikel zur Oberfläche wandern lassen können, besser beschrieben als thermische Diffusion oder Soret Effekt [76, 77, 82].

Kapitel 3

Statistische Methoden

Der Einfluss verschiedener Variablen, nämlich der Konzentration, der Temperatur und der Nanopartikel-Oberfläche, auf die effektive Wärmeleitfähigkeit wurde mit Hilfe verschiedener statistischer Methoden in dieser Thesis untersucht. Die Datenlage von Wasser- und Ethylenglykol-basierten Nanofluiden wurde zuerst in Form deskriptiver Statistiken und in dazugehörigen Boxplots veranschaulicht. Die Abhängigkeiten der Variablen wurden durch lineare Regressionen und linear gemischte Modelle (LMM) untersucht [83–85]. Die Signifikanz der Regressionskoeffizienten wurde mit t -Tests berechnet und mit dem Signifikanzwert p angegeben. Die Güte der Regression wird mit F -Tests berechnet und mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben. Der Abschnitt zur Herleitung des Modells im Abschnitt 3.2 verknüpft die Theorie zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Ansatz der linearen Regression. Linear gemischte Modelle sind eine Erweiterung der linearen Regression um zufällige Effekte, welche einen Einfluss einer zufälligen Probe auf die lineare Regression beschreiben. Hierbei wurde zum Beispiel der Einfluss des Zeta-Potentials auf die Wärmeleitfähigkeit in Kapitel 6.5 näher betrachtet. Die Beschreibung und Herleitung der LMM sind in dem entsprechenden Unterkapitel 3.3 zusammenfassend beschrieben [86–88]. Im Abschnitt der Prozessierung 3.4 wird beschrieben, welche Ergebnisse mit welchen Methoden erhalten wurden.

3.1 Allgemeine Statistik

3.1.1 Deskriptive Statistik

Die Datenlage der bisherigen Studien zu Wasser- und Ethylenglykol-basierten Nanofluiden wurde mit Hilfe von Methoden der deskriptiven Statistik beschrieben. Hierbei wurden zum einen Kennzahlen (Minimum, Maximum, Mittelwert, Median, Standardabweichung) und den Quantilen (25, 50, 75) für die Parameter Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur und Nanopartikelgröße, und in Kapitel 6 zusätzlich das Zeta-Potential ermittelt. Neben dem ganzen Datensatz wurden auch für die einzeln analysierten Materialien der Nanopartikel die Datenlagen dargestellt.

In den Kapiteln 4.1 (Wasser-Nanofluide) und 5.1 (Ethylenglykol-Nanofluide) wurde die Datenlage zu den einzelnen Datenbanken erläutert und in Form von Boxplott-Diagrammen veranschaulicht. Die deskriptiven Statistiken wurden in Form von Tabellen dem Anhang beigefügt. Im Kapitel 6 wurde die deskriptive Datenlage in Form einer Tabelle dargestellt. Aufgrund von einzelnen Ausschlüssen von Publikationen kam es zu kleinen Abweichungen in den Datenbanken

und den deskriptiven Statistiken.

3.1.2 Lineare Regression

Die Analyse der Daten erfolgte auf Basis einer multiplen, linearen Regression, welche aus mehreren unabhängigen Variablen modelliert wird. Im Folgenden werden lineare Regressionen erläutert und die grundlegenden statistischen Tests hierzu beschrieben [83–85]. Eine lineare, multiple Regression wird allgemein beschrieben als

$$Y = \beta X + \varepsilon, \quad (3.1)$$

wobei sich unter Angabe der Beobachtungen die Gleichung beschreiben lässt als

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_m x_{im} + \varepsilon_i. \quad (3.2)$$

Die Regression mit der abhängigen Variable y_i setzt sich zusammen aus den Regressionskoeffizienten β_j (systematische Komponente), den beschreibenden Variablen bzw. Kovariaten x_{ij} und der (zufälligen) Fehlervariable ε_i in einer Datenbank mit Beobachtungen $i = 1, \dots, n$ und der Anzahl an erklärenden Variablen $j = 0, \dots, m$. Sämtliche Schätzwerte, wie z.B. \hat{y}_i bzw. $\hat{\beta}_j$, die sich aus der Regression ergeben, wurden mit einem Dach gekennzeichnet. Die Berechnung der Regression erfolgte unter Einschluss aller Variablen gleichzeitig und auf Basis der Schätzung der kleinsten Quadrate. Dies bedeutet, dass für die Bestimmung der Regressionskoeffizienten die Summe der quadrierten Residualwerte für alle Beobachtungen bzw. Messungen i stets das Minimum annehmen muss

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \text{Minimum}. \quad (3.3)$$

Damit Signifikanztests durchgeführt werden können, müssen folgende Annahmen getroffen werden

- Der Erwartungswert E für ε ist gleich Null.
 $E(\varepsilon_i) = 0$ für $i = 1, 2, 3, \dots$
- Die Varianz der Verteilung der Zufallsvariable σ_ε^2 ist konstant.
 $E(\varepsilon_i^2) = \sigma_\varepsilon^2 = c$, wobei c konstant für $i = 1, 2, 3, \dots$
- Die Zufallsvariable ε ist normalverteilt.
 $\varepsilon \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$
- Der Umfang n der Daten ist mindestens so groß wie die Zahl der beschreibenden Variablen
 $n \geq m + 1$

Die Varianz (Var) der Schätzwerte σ_j^2 ist beschrieben als

$$\sigma_j^2 = \text{Var}(\hat{\beta}_j) \quad j = 0, \dots, m. \quad (3.4)$$

Die Varianz der Fehlervariablen $\hat{\sigma}_j$ ergibt sich ebenfalls als Schätzwert und wird als Standardfehler des Schätzers angegeben

$$\hat{\sigma}_j = \sqrt{\widehat{\text{Var}}(\hat{\beta}_j)}. \quad (3.5)$$

Die Durchführung der Signifikanztests der Regressionskoeffizienten erfolgte mittels eines zweiseitigen t -Tests. Hierbei wird überprüft, ob die Null-Hypothese H_0 mit der Annahme, dass es keinen linearen Zusammenhang für β_j gibt, stimmt. Falls nicht, bedeutet dies, dass die Alternativhypothese H_1 mit der Annahme, es gibt einen linearen Zusammenhang für β_j (positiv oder negativ), korrekt ist. Die Hypothesen sind

$$H_0 : \beta_j = 0 \quad \text{und} \quad H_1 : \beta_j \neq 0. \quad (3.6)$$

Die Student- t -Verteilung beschreibt mit T_j die Verteilung des Regressionskoeffizienten unter Schätzung der Signifikanz für die Hypothesen als

$$T_j = \frac{\hat{\beta}_j - \beta_j}{\hat{\sigma}_j}, \quad j = 0, \dots, m, \quad (3.7)$$

wobei $\hat{\beta}_j$ der Schätzwert, β_j der Erwartungswert und $\hat{\sigma}_j$ der geschätzte Standardfehler ist. Mit einer Wahrscheinlichkeit $\alpha = 0.05$ sind die Grenzen der t -Verteilung, bei welchen die H_0 - bzw. H_1 - Hypothese gilt, bestimmt als

$$|T_j| > t_{1-\alpha/2}(n-1). \quad (3.8)$$

Zur Überprüfung der Signifikanz dieser Aussage wurde der entsprechende p -Wert (Signifikanzwert) bestimmt. Sofern der p -Wert das Signifikanzniveau α unterschreitet, wird die Nullhypothese H_0 verworfen. Der p -Wert für einen zweiseitigen Test errechnet sich aus

$$p(|T_j| > t_{n-p}(1-\alpha/2)) = \alpha. \quad (3.9)$$

Neben den Regressionskoeffizienten wurden auch standardisierte Regressionskoeffizienten β_j^* berechnet. Diese zeigen den Einfluss der Variable auf die Regression an. Die Standardisierung wird berechnet durch

$$\beta_j^* = \frac{\hat{\beta}_j - E(\hat{\beta}_j)}{\hat{\sigma}_j}. \quad (3.10)$$

Letztlich erfolgte die Angabe des 95%-Konfidenzintervalles zu den Regressionskoeffizienten, welche als Fehlerbereiche genutzt wurden. Das Konfidenzintervall für $1 - \alpha = 95\%$ ($\alpha = 0.05$) wurde berechnet aus

$$\hat{\beta}_j \pm t_{\alpha/2} \hat{\sigma}_j^2. \quad (3.11)$$

Die Güte einer Regression wird über die Residuenquadratsumme R^2 beschrieben. Diese beschreibt das Verhältnis der erklärten bzw. residualen Quadrate der Abweichungen (SQE bzw. SQR) an der Quadratsumme der totalen Abweichungen (SQT), wobei $SQT = SQE + SQR$. Im Falle multipler linearer Regressionen, kann ebenfalls eine korrigierte Residuenquadratsumme R_k^2 berechnet werden. Diese bezieht die Anzahl der Variablen mit ein und macht somit verschiedene Regressionen miteinander vergleichbar. Die Berechnung der Residuenquadratsummen erfolgte unter Verwendung des Mittelwertes \bar{y} durch

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum(y - \bar{y})^2} = \frac{SQE}{SQT} = 1 - \frac{SQR}{SQT},$$

$$R_k^2 = R^2 - \frac{m}{n-m-1}(1-R^2).$$

Die F-Statistik (goodness-of-fit-Test) steht in Verbindung mit dem Bestimmtheitsmaß und prüft, ob die eingesetzten Variablen einen Beitrag leisten. Gleichzeitig dient die F-Statistik als Signifikanztest, ob R^2 gleich Null ist. Die H_0 -Hypothese ist dementsprechend abzulehnen, falls $F > F_{1-\alpha/2}(m, n - m - 1)$. Die F-Statistik errechnete sich als

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \frac{n - m - 1}{m} = \frac{SQE}{SQR} \frac{n - m - 1}{m}. \quad (3.12)$$

3.2 Herleitung des Modells

Die Grundlage zur statistischen Analyse der Wärmeleitfähigkeit, ebenfalls beschrieben in [44], bildet die von Maxwell entwickelte effektive Medium-Theorie, wie in Abschnitt 2.2 und folgender Gleichung beschrieben

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = 1 + \frac{3 \varphi (k_p - k_f)}{3 k_f + (1 - \varphi)(k_p - k_f)}, \quad (3.13)$$

in welcher die effektive Wärmeleitfähigkeit k_{eff} von der Wärmeleitfähigkeiten der Partikel k_p , der Wärmeleitfähigkeit des Fluids k_f und der Konzentration φ abhängt. Unter der Annahme kleiner Konzentrationen, um welche es sich bei Nanofluiden idealerweise handelt, können wir Gleichung 3.13 um $\varphi = 0$ linearisieren und erhalten

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = 1 + 3 \frac{k_p - k_f}{(k_p + 2k_f)} \varphi. \quad (3.14)$$

Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Konzentration kann durch den Parameter $\beta_{\varphi, \text{Maxwell}}$ approximiert werden

$$k^*(\varphi) = \frac{k_{eff}}{k_f} = 1 + \beta_{\varphi, \text{Maxwell}} \varphi \text{ mit } \beta_{\varphi, \text{Maxwell}} = 3 \frac{k_p - k_f}{(k_p + 2k_f)}. \quad (3.15)$$

Die lineare Regression wird empirisch mit den Variablen Temperatur und Oberfläche erweitert, welches sich ergibt als

$$k^*(\varphi, T, S) = \frac{k_{eff}(\varphi, T, S)}{k_f(T)} = \beta_0 + \beta_{\varphi} \varphi + \beta_T T^* + \beta_S S^*. \quad (3.16)$$

Für dieses lineare Modell wurde die normalisierte Wärmeleitfähigkeit verwendet, $k^*(\varphi, T, S)$. Dabei beschreibt $k_f(T)$ die Wärmeleitfähigkeit des Fluids in Abhängigkeit der Temperatur. Ein Großteil der experimentellen Werte wurden in der Literatur normalisiert angegeben oder wurden an den entsprechenden Tabellenwerten der puren Fluide normalisiert, zum Beispiel unter Angabe $\varphi = 0$. Sofern Änderungen an der Wärmeleitfähigkeit des Fluids angegeben wurden, zum Beispiel durch die Zugabe von Surfactanten, wurden diese Werte verwendet. Der Faktor 1 wurde durch den Koeffizienten β_0 ersetzt. Angenommen, es gebe keine Partikel in der Dispersion ($\varphi = 0$), so würde die Wärmeleitfähigkeit unverändert bleiben und die lineare Regression sollte ein Ergebnis von $\beta_0 \approx 1$ ergeben. Die Abweichung von β_0 von diesem Faktor kann daher als ein Maßstab für die Qualität des linearen Modells und der Streuung der Daten betrachtet werden. Da ein Großteil der Daten bei Raumtemperatur gemessen wurde und der Einfluss der Temperaturänderung von Interesse ist, wurden die Temperaturen bezüglich $T_{ref} =$

293 K normiert $T^* = (T - T_{ref})/T_{ref}$. Anstelle der Nanopartikelgröße d , wurde die normierte spezifische Oberfläche der Partikel $S^* = (S - S_0)/S_{ref}$ verwendet, wobei $S = d^{-1}$. Für große Partikel ($d > 100$ nm) ergibt sich eine spezifische Oberfläche von ungefähr $S \approx 0$. Hierbei wurde keine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit außerhalb von Maxwell's EMT festgestellt, sodass $S_0 = 0$ als Referenz gewählt wurde. Letztlich wurde für $S_{ref} = 1/d_{ref}$ mit $d_{ref} = 1$ nm gewählt, sodass $S^* = S/S_{ref} = d_{ref}/d$.

3.3 Linear gemischte Modelle (LMM)

Linear gemischte Modelle sind eine Weiterentwicklung der bereits bekannten linearen Regressionen (Gl. 3.1) [86–88]. Diese sind in den linearen gemischten Modellen unter den sogenannten fixen Effekten β_j ($j = 0, \dots, m$) beschrieben. In dieser Thesis sind dieses φ, T, S . Hinzu kommen die Terme der zufälligen Effekte u_k ($k = 0, \dots, q$), hier ID, s, ζ . Die gesammelten Daten können über eine gemeinsame Variable u_0 gruppiert werden, welche den Intercept der Regression β_0 betrifft. Hierbei wird jedem Datenpunkt n ein individueller Effekt zum Intercept hinzugerechnet. Dieses ist in Kapitel 6 im marginalen Modell beschrieben. Gleiches ist für die Steigung möglich, sodass diese sich für jeden Effekt unterscheidet, welches in der Thesis nicht angewendet wurde. Eine Kombination aus zufälligen Effekten zum Intercept und der Steigung, wie in den Sektionen 6.4 und 6.5 beschrieben ist, ist die dritte Variation. Die linear gemischte Regression wird folgendermaßen beschrieben

$$y_i = \underbrace{\beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_m x_{im}}_{\text{fixe Effekte}} + \underbrace{u_{i,0} z_{i1} + \dots + u_{n,q} z_{nq}}_{\text{zufällige Effekte}} + \varepsilon_i. \quad (3.17)$$

Die fixen Effekte werden, wie bereits bei der einfachen linearen Regression 3.1, unter Verwendung des Terms β_j beschrieben, wobei β_0 den Intercept beschreibt. Die zufälligen Effekte werden mit dem Term u_k dargestellt. Der Index k gibt den k -ten Gegenstand der Analyse an. Das Modell besteht aus einer Anzahl von m Kovariaten x_m , welche mit den fixen Effekten β_j assoziiert sind und gleichzeitig q Kovariaten z_q , welche mit den zufälligen Effekten u_k assoziiert sind. Die Kovariate x bzw. z können hierbei kontinuierlich sein oder indikative Variablen beschreiben. Das Residuum wird erneut durch ε_i erklärt und ist unabhängig von den zufälligen Effekten. Die allgemeine Variante zur Beschreibung linear gemischter Modelle erfolgt in der Matrix-Schreibweise

$$Y = X\beta + Zu + \varepsilon \quad (3.18)$$

$$u \sim \mathcal{N}(0, D); \varepsilon \sim \mathcal{N}(0, R),$$

wobei angenommen wird, dass die zufälligen Effekte u und das Residuum ε normalverteilt sind. Die Varianz-Kovarianz Matrix der zufälligen Effekte ist D und R beschreibt die Kovarianz-Matrix der Residuen ε .

Die aus der D -Matrix erhaltenen Varianzen und Kovarianzen lassen sich im Vektor θ_D zusammenfassen. Hierbei ist zu beachten, dass die Werte für den zufälligen Intercept aus der Matrix bzw. dem Vektor entfernt werden. Analog ergibt sich für die Residuen ε_i der entsprechende Vektor mit der Kovarianz Matrix R_i , wobei die Residuen unkorreliert sind und den gleichen Betrag besitzen. Daraus ergibt sich für den Vektor θ_R eine konstante Varianz des Wertes

$$\theta_R = \sigma^2. \quad (3.19)$$

Die Berechnung der Regression erfolgt auf Basis der maximum-likelihood-Estimation (ML). Dies ist eine Methode, bei der eine likelihood-Funktion optimiert wird, um unbekannte Schätzwerte zu erhalten. Die gesuchten Schätzwerte $\hat{\beta}_j$ und $\hat{\theta}$ werden ermittelt, für deren Wert die beobachtete Wahrscheinlichkeitsdichte maximal wird, siehe [86] zur detaillierten Beschreibung. Die Überprüfung der Signifikanz der fixen Effekte erfolgte, wie bereits beim allgemeinen linearen Modell, mit t-Tests (Gl. 3.7) und F-Tests (Gl. 3.12).

Die Güte der Regression bezüglich der Varianz wurde erneut mit dem Regressionskoeffizienten R^2 berechnet. Dieser wurde in einen marginalen R_m^2 und konditionalen R_c^2 unterteilt, welcher lediglich die fixen Effekte (marginal) oder fixe und zufällige Effekte (konditional) beinhaltet. Die Regressionskoeffizienten werden folgendermaßen beschrieben

$$R_m^2 = \frac{\sigma_\beta^2}{\sigma_\beta^2 + \sum \sigma_u^2 + \sigma_\epsilon^2}$$

$$R_c^2 = \frac{\sigma_\beta^2 + \sum \sigma_u^2}{\sigma_\beta^2 + \sum \sigma_u^2 + \sigma_\epsilon^2}.$$

Diese setzen sich zusammen aus der Varianz der fixen Effekte σ_β^2 , der Summe der Varianzen der zufälligen Effekte σ_u^2 sowie der residualen Varianz σ_ϵ^2 .

Der Intraclass-Correlation-Coefficient (*ICC*) beschreibt die Vergleichbarkeit bzw. Ähnlichkeit der Daten innerhalb eines Effektes, wie z.B. der ID (Publikation). Definiert ist der *ICC* über die Varianzen der einzelnen Komponente als Anteil an der Gesamtvarianz

$$ICC_{ID} = \frac{\sigma_{ID}^2}{\sigma_{ID}^2 + \sigma_\epsilon^2}. \quad (3.20)$$

3.3.1 Weiterentwicklung des Modells

Die Untersuchung der Daten mit linear gemischten Modellen erfolgte wie bereits beschrieben über die Verwendung von zufälligen Effekten. Basis bildet das allgemeine Modell 3.16, welches in den Kapiteln 4 und 5 zu Wasser- und Ethylenglykol-Nanofluiden eingesetzt wurde. Die Variablen Konzentration, Temperatur und Oberfläche bilden die fixen Effekte, deren Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht wird. Die weiteren untersuchten Variablen werden im Kapitel 6 dargestellt. Hierbei wurde die Schreibweise der linear gemischten Modelle vereinfacht, wie am Beispiel des marginalen Modells im Folgenden gezeigt. Das marginale Modell ist hierbei das Modell, welches mit dem Minimum an Parametern berechnet wird. Dieses sind die fixen Effekte sowie dem zufälligen Effekt *ID*. Die fixen Effekte werden in Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dargestellt. Die zufälligen Effekte und ihre Gruppierung werden eingeklammert.

$$\begin{aligned} \text{Wärmeleitfähigkeit} \sim 1 + \text{Konzentration} + \text{Temperatur} + \text{Oberfläche} \\ +(1 | ID) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Der vordere Teil der zufälligen Effekte, im Beispiel dargestellt als Faktor 1, beschreibt den Ausdruck zur Abhängigkeit auf die Steigung der Gleichung, welches hier festgesetzt wurde. Der hintere Teil beschreibt die Gruppierung der Daten über *ID*, also über die Publikation, welches einen Einfluss auf den Intercept hat. Die Korrelation der zufälligen Effekte wird durch den Trennstrich deutlich.

3.4 Prozessierung

3.4.1 Analysen in SPSS

Die Analysen zu Wasser- und Ethylenglykol-Nanofluiden, siehe Kapitel 4 und 5, wurden mit *SPSS Statistics 25 (IBM Inc.)* unter Verwendung von linearen Regressionen durchgeführt. Hierbei war die normalisierte thermische Leitfähigkeit k_{eff}/k_f die abhängige Variable und die Konzentration φ , die normierte Temperatur T^* und die normierte Oberfläche S^* die unabhängigen Variablen. Sämtliche Variablen wurden in einem Schritt hinzugefügt und die Konfidenzintervalle wurden auf 95% ($\alpha = 5\%$) gesetzt. Die Schätzwerte der Variablen wurden als β_i mit $i = 0, \varphi, T, S$ bezeichnet.

Die Genauigkeit der Regression wurde anhand des korrigierten Regressionskoeffizienten R_k^2 ermittelt. Die Regressionskoeffizienten β_i samt ihrer Standardfehler wurden miteinander verglichen. Die Fehlerbereiche der Koeffizienten wurden anhand der Konfidenzintervalle ermittelt. Die Signifikanz der Koeffizienten wurde mittels t-Tests berechnet, wobei $t > 1,96$ aufgrund des Signifikanzniveaus ($\alpha = 0.05$) und der Anzahl an Freiheitsgraden n als signifikant gelten. Dieses wurde ebenfalls in den standardisierten Regressionskoeffizienten β_j^* ($j = \varphi, T, S$) deutlich, welche bei $\beta^* < 0.1$ insignifikant waren. Die β^* -Werte beschreiben den Einfluss der Parameter auf die Regression und somit auf k^* .

Die Signifikanz und Aussagekraft der Regressionen für einzelne Materialien bedingt, dass genügend Daten vorhanden sind. Dementsprechend wurde eine Mindestdatenanzahl von $N = 50$ Datenpunkten ermittelt. Um Fehler bzw. Einflüsse aus einzelnen Studien auszuschließen, wurde hier die Mindestanzahl auf $N = 4$ Studien gesetzt. Dieses bedingt, dass nicht alle Materialien einzeln untersucht werden konnten. Es war möglich bei den untersuchten Materialien Einschränkungen vorzunehmen (Konzentration, Surfactanten) um spezifische Einflüsse zu untersuchen. Dies ist in den jeweiligen Kapiteln, insbesondere bei den H_2O -basierten Nanofluiden, dargestellt. Die Verwendung linearer Regressionen wurde dahingehend überprüft, dass Regressionen mit festgesetzten $\beta_0 = 1$ berechnet wurden. Gleichzeitig wurde durch die Verwendung quadratischer und kubischer Terme in Bezug auf die Konzentration überprüft, ob ein linearer Zusammenhang gerechtfertigt ist (H_2O -basierte Nanofluiden).

3.4.2 Analysen in R

Die Analysen in Kapitel 6 wurden durchgeführt in *R Version 4.0.4*. Die Berechnung und Vergleich der linearen gemischten Modelle erfolgte mit dem Paket *lme4* und den Funktionen *lmer()* und *anova()*. Die Berechnung der Residuenquadratsumme erfolgte mit dem Paket *MuMIN* und der Funktion *r.squaredGLMM()*.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte für die zufälligen Effekte $\sigma_u^2 \sim u_0$ unter Verwendung des Programmes *lattice* und der Funktion *dotplot()*. Die Darstellung der Residuen gegenüber der Schätzwerte für die Wärmeleitfähigkeit $\sigma^2 \sim \hat{k}$ geschah mit der Funktion *plot_scatter()* aus dem Paket *sjplot*. Die Darstellung der Korrelationsmatrix $\theta_D \sim u_i$ wurde mit der Funktion *ggplot()* aus dem Paket *ggplot2* realisiert.

Kapitel 4

Wasser-basierte Nanofluide

Ein gängiges Basisfluid für Nanofluide ist Wasser, welches in vielen Studien verwendet wurde. Im Fall der Nanomaterialien wurde sich auf Studien beschränkt, die nur ein Material nutzen, also keine sogenannten Hybride-Nanofluide, sodass die Vergleichbarkeit erhöht ist. Die Sektion Datenlage beschreibt die Daten der Datenbank hinsichtlich der genutzten Parameter und zeigt die einzelnen Materialien auf. Zunächst werden alle Daten analysiert, anschließend einzelne Materialien. Die Regressionen unterscheiden sich in lineare und Regressionen mit festem Intercept. Zudem wird in diesem Kapitel der Einfluss von Surfactanten und die Begrenzung der Konzentration diskutiert.

4.1 Datenlage

Zur statistischen Untersuchung der Wasser-basierten Nanofluide wurden $N = 1628$ Datenpunkte aus 73 Publikationen extrahiert. Hierbei wurden Messpunkte der thermischen Leitfähigkeit sowie der Konzentration, Nanopartikelgröße und Temperatur entnommen. Es wurden nur Publikationen in Betracht gezogen, die alle diese Datenpunkte benennen. Insgesamt enthält die Datenbank Messpunkte von 17 verschiedenen Materialien, bei denen sechs näher untersucht wurden. Die Voraussetzungen, um materialabhängige Korrelationen zu erstellen, wurden auf mindestens vier verschiedene Publikationen und einer Datenanzahl von $N \geq 50$ Datenpunkten festgelegt. Diese Grenzen wurden gesetzt, um falsche Ergebnisse aufgrund von geringen Fallzahlen und Studien auszuschließen.

Die sechs unabhängig analysierten Materialien sind die folgenden, auf welche in den einzelnen Kapiteln 4.3.2–4.3.7 individuell eingegangen wird:

- Aluminiumoxid Al_2O_3 ($N = 470$) [11, 14, 17–21, 50, 89–115]
- Titandioxid TiO_2 ($N = 188$) [102, 108, 115–121]
- Kupferoxid CuO ($N = 106$) [17, 19, 21, 102, 110, 114, 122]
- Kupfer Cu ($N = 94$) [114, 123–126]
- Siliciumdioxid SiO_2 ($N = 86$) [18, 90, 127–132]
- Siliciumcarbid SiC ($N = 53$) [133–137]

Die weiteren Materialien, für die nicht genügend Datenpunkte bzw. Publikationen ermittelt werden konnten, sind (in alphabetischer Reihenfolge):

- Aluminium Al ($N = 20$) [114]
- Carbon-Nanotubes CNT ($N = 188$) [138, 139]
- Eisen Fe ($N = 15$) [140]
- Eisen(II,III)oxid Fe_3O_4 ($N = 86$) [141–143]
- Eisen(III)oxid Fe_2O_3 ($N = 98$) [39, 144]
- Gold Au ($N = 4$) [145, 146]
- Graphen G ($N = 145$) [37, 138, 147]
- Graphenoxid GO ($N = 20$) [148]
- Nanodiamant ND ($N = 38$) [149, 150]
- Silber Ag ($N = 34$) [128, 130, 151, 152]
- Zinkoxid ZnO ($N = 3$) [108]

Mit Hilfe deskriptiver Statistiken und Häufigkeitsverteilungen können die Wertebereiche der Datenpunkte besser beschrieben werden. Hierzu wurden für die Parameter der thermischen Leitfähigkeit k , Konzentration φ , Temperatur T und Größe der Nanopartikel d die jeweiligen Minima, Maxima, Mittelwerte und Perzentile $\tilde{x} = \{01, 05, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 99\}\%$ ermittelt. Die Daten zeigen die deskriptiven Statistiken für alle Datenpunkte und die jeweiligen individuellen Materialien. Die Häufigkeitsverteilungen sind in Form von Boxplots dargestellt. Die Box gibt den Interquartilabstand vom unteren Quartil (25%) zum oberen Quartil (75%) an, der Median (50%) wird durch eine schwarze Linie gekennzeichnet. Die Whisker geben das Minimum und Maximum der Datenpunkte an. Ausreißer sind bei mehreren Datenpunkten als Kreis und bei vereinzelt Datenpunkten als Stern markiert. Die Tabelle mit der deskriptiven Statistik ist dem Anhang zu entnehmen. Die Boxplots aller Datenpunkte sind in der folgenden Abbildung 4.1 dargestellt.

Der Boxplot für die thermische Leitfähigkeit (Abb. 4.1 a) zeigt eine Verteilung mit einem Median von $\tilde{x}_{0,50} = 1.059$ und einem Mittelwert von $\bar{x} = 1.083 \pm 0.092$. Da in den meisten Fällen eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit gemessen wird, entspräche $k_{\text{eff}}/k_f = 1$ der thermischen Leitfähigkeit des Fluids und somit keiner Erhöhung. In wenigen Fällen wurde jedoch eine Erniedrigung der thermischen Leitfähigkeit $k_{\text{eff}}/k_f < 1$ gemessen. Die gemessenen Konzentrationen der Nanofluidе (Abb. 4.1 b) bewegen sich, in Anlehnung an Maxwell’s EMT, im Bereich kleiner Konzentrationen mit einem Median von $\tilde{x}_{0,50} = 0.002 = 0.2\text{vol}\%$. Die mittlere Konzentration liegt leicht höher mit einem Mittelwert bei $\bar{x} = 0.0098 \pm 0.0187$, und damit knapp unter 1vol%. Die Verteilung der Temperatur (Abb. 4.1 c) zeigt mit Werten zwischen [277; 358] einen Unterschied von 81 K. In einigen Studien wurde neben der Temperaturerhöhung auch das Potential bei niedrigen Temperaturen gemessen. Der Median liegt bei $\tilde{x}_{0,50} = 303$ K und der Mittelwert bei $\bar{x} = 306.8 \pm 14.1$ K. Obgleich laut Definition von Nanopartikeln die Größe von $d \leq 100$ nm beschrieben ist, sind in den Studien auch Partikel mit größeren Durchmessern verwendet worden. Hierbei ist nicht auszuschließen, dass Agglomerate zu den erhöhten Durchmessern geführt haben. Der Median lag mit $\tilde{x}_{0,50} = 30$ nm unter dem Mittelwert von $\bar{x} = 81.4 \pm 130.2$ nm.

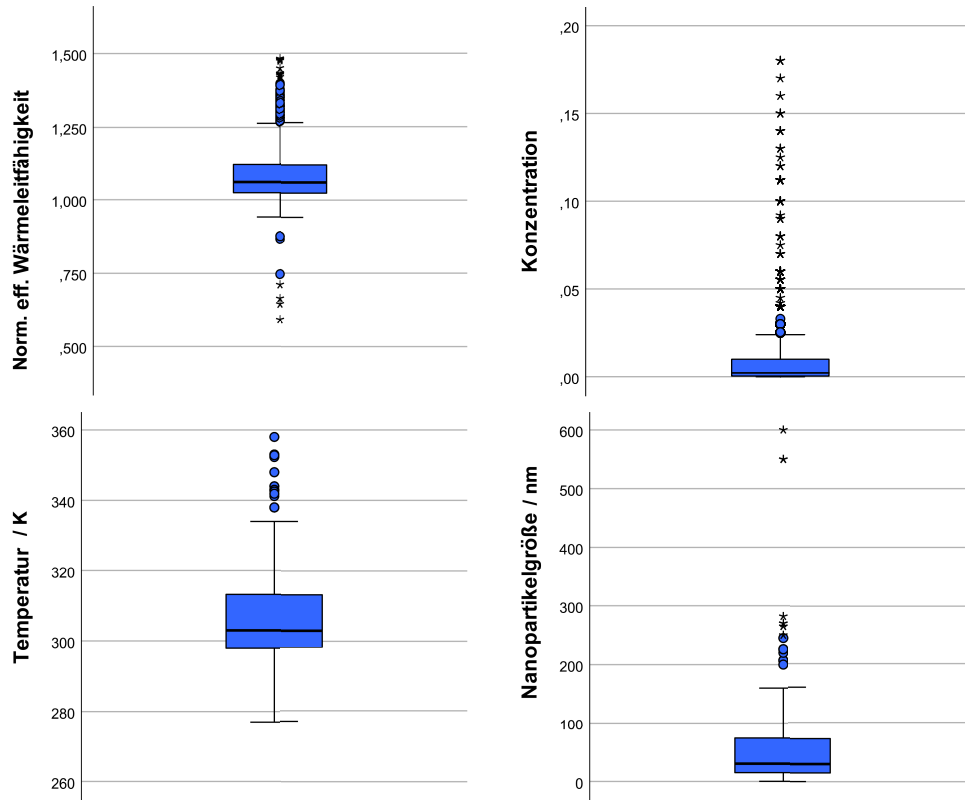


Abbildung 4.1: Häufigkeitsverteilungen der normierten thermischen Leitfähigkeit k_{eff}/k_f , der Konzentration φ , der Temperatur T und der Nanopartikelgröße d .

4.2 Gesamter Datensatz

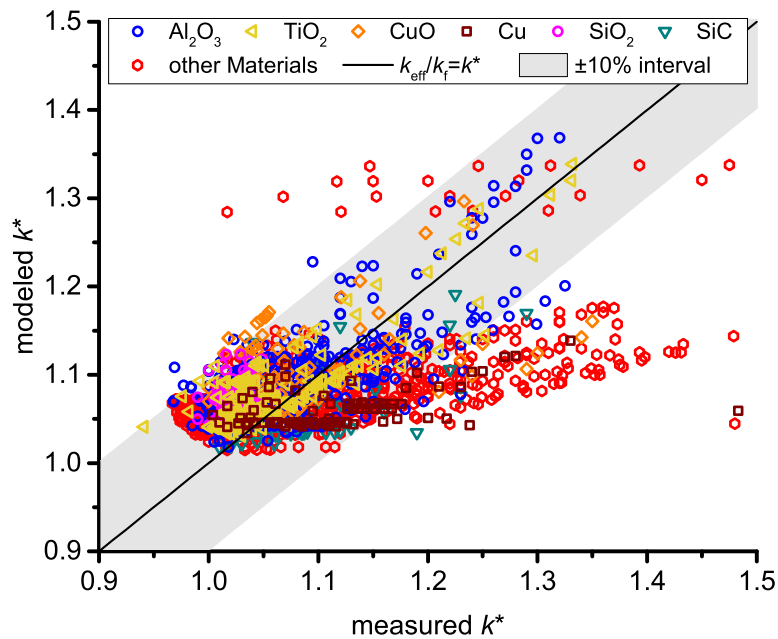
Lineare Regression

Das in Kapitel 3.2 beschriebene Modell der linearen Regression (Gleichung 3.16) wurde zunächst auf alle Datenpunkte angewandt. Die Ergebnisse der Regression sind in der folgenden Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Abbildung 4.2 zeigt die gemessene Wärmeleitfähigkeit gegenüber der modellierten Wärmeleitfähigkeit. Die einzelnen untersuchten Materialien wurden dabei farblich von den restlichen Materialien unterschieden. Neben der Darstellung der idealen Werte (schwarze Linie), wurde der Bereich von $\pm 10\%$ grau markiert.

Die Datenpunkte weisen eine hohe Streuung auf, welches aus dem korrigierten Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.27$, dem Koeffizienten $\beta_0 = 1.031$ und der Residuenquadratsumme abzulesen ist. Gleichzeitig zeigt die Abbildung, dass zwar viele Datenpunkte im Bereich zwischen $0.95 - 1.15$ kumulieren, jedoch weichen Datenpunkte mit Wärmeleitfähigkeiten $k > 1.2$ von der Regression ab. Den größten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat die Konzentration mit $\beta_\varphi = 1.85$ ($\beta_\varphi^* = 0.38$), welches innerhalb der Grenzen der linearisierten Maxwell Gleichung liegt, $\beta_\varphi, \text{Maxwell} \in [-1.5, 3]$. Die thermische Leitfähigkeit steigt auch mit steigender Temperatur $\beta_T = 0.51$ ($\beta_T^* = 0.26$) und steigender spezifischen Oberfläche $\beta_S = 0.092$ ($\beta_S^* = 0.35$).

Tabelle 4.1: Ergebnisse der linearen Regression mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
1628	0.522	0.272	0.271	0.079	3.75
95% Intervall					
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.031	0.003		1.025	1.037
β_φ	1.853	0.105	0.377	1.647	2.059
β_T	0.506	0.041	0.264	0.425	0.586
β_S	0.092	0.006	0.346	0.081	0.103


 Abbildung 4.2: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*). Das Modell ist $k^* = 1.031 + 1.85 \varphi + 0.51 T^* + 0.092 S^*$ ($R^2 = 0.27$, $N = 1628$).

Die Ergebnisse der Regression lassen eine erste Vermutung über das Potential der Wasser-basierten Nanofluide zu. Werden zum Beispiel Nanopartikel der Größe $d = 30$ nm bei einer Konzentration von 1vol% und der Temperatur von $T = 303$ K verwendet, ergibt das aus Gleichung 3.16

$$k^* = \beta_0 + \beta_\varphi \varphi + \beta_T T^* + \beta_S S^* = 1.031 + 0.019 + 0.018 + 0.003 = 1.071,$$

eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit von 7.1% in Vergleich zu Wasser bei der gleichen Temperatur. Es ist anzumerken, dass der Einfluss der Partikelgröße im letzten Term vernachlässigbar klein ist.

Regression mit festgesetztem Intercept

In der linearen Regression wurde, neben den Koeffizienten der Konzentration β_φ , der Temperatur β_T und der Oberfläche β_S , auch der Intercept β_0 berechnet. Dieser dient als Index für die Streuung der Daten und als Qualitätsmaß für die lineare Regression. Zum Vergleich wurden die Daten, unter der Verwendung der sog. nicht-linearen Regression in SPSS, mit feststehendem Intercept $\beta_0 = 1$ gefittet. Hierfür wurden folgende Startwerte für die Variablen definiert $\beta_\varphi = 2$, $\beta_T = 0.5$, $\beta_S = 0.1$. Die Ergebnisse der Regressionen sind in Tabelle 4.2 zu sehen. Da eine andere Analyseverfahren verwendet wurde, war es nicht möglich die standardisierten Regressionskoeffizienten β^* oder einen korrigierten Korrelationskoeffizienten R_k^2 zu berechnen.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.227	10.724		14.174	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	2.300	0.098	2.107	2.492
β_T	0.785	0.031	0.724	0.845
β_S	0.107	0.006	0.096	0.118

Die Streuung der Datenpunkte fließt nicht mehr in den Koeffizienten $\beta_0 = 1$ ein, sodass sich die Werte der anderen Koeffizienten erhöhen. Der Koeffizient für die Konzentration β_φ steigt von $\beta_\varphi = 1.85$ auf $\beta_\varphi = 2.30$. Dennoch liegt dieser Wert noch immer im Bereich von Maxwell. Die Werte für Temperatur und Oberfläche stiegen von $\beta_T = 0.51$ auf $\beta_T = 0.79$ beziehungsweise von $\beta_S = 0.092$ auf $\beta_S = 0.107$.

Variation im Konzentrationsterm

Der Konzentration wird ein linearer Verlauf vorgegeben. Um zu prüfen, ob diese Verwendung gültig ist, wurden nicht-lineare Regressionen mit quadratischer und kubischer Funktion bezüglich des Konzentrationsparameters berechnet, siehe Gleichungen 4.1 und 4.2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 a-b dargestellt.

$$k^*(\varphi, S, T) = 1 + \beta_\varphi \varphi + \beta_{\varphi,2} \varphi^2 + \beta_T \Delta T + \beta_S \Delta S \quad (4.1)$$

$$k^*(\varphi, S, T) = 1 + \beta_\varphi \varphi + \beta_{\varphi,2} \varphi^2 + \beta_{\varphi,3} \varphi^3 + \beta_T \Delta T + \beta_S \Delta S \quad (4.2)$$

Die Startwerte der Koeffizienten $\beta_\varphi, \beta_T, \beta_S$ blieben unverändert gegenüber der allgemeinen nicht-linearen Regression. Die Startwerte der folgenden Koeffizienten $\beta_{\varphi,2}, \beta_{\varphi,3}$ wurden gesetzt auf $\beta_{\varphi,2} = 1, \beta_{\varphi,3} = 1$.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der nicht-linearen Regression der Gleichungen 4.1 und 4.2. Die Tabelle zeigt R^2 , die Koeffizienten mit dazu gehörigen Fehlern, und 95% Intervall

Gl. 4.1	R^2	Residuenquadratsumme	korr. Gesamtwert	
	0.277	10.243	14.174	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	3.660	0.188	3.292	4.028
$\beta_{\varphi,2}$	-14.921	1.694	-18.243	-11.599
β_T	0.702	0.031	0.642	0.763
β_S	0.106	0.005	0.096	0.117
Gl. 4.2	R^2	Residuenquadratsumme	korr. Gesamtwert	
	0.297	9.964	14.174	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	5.255	0.299	4.669	5.841
$\beta_{\varphi,2}$	-62.083	7.131	-76.069	-48.097
$\beta_{\varphi,3}$	247.097	36.319	175.861	318.332
β_T	0.661	0.031	0.600	0.721
β_S	0.105	0.005	0.095	0.116

Das Bestimmtheitsmaß gibt an, inwieweit die Daten mit dieser Regression beschreibbar sind. Zum Vergleich der Regressionskoeffizienten wurden die korrigierten Werte berechnet. Es zeigt sich, dass das Bestimmtheitsmaß zwar mit quadratisch bzw. kubischen Modell steigt, jedoch lediglich um wenige Prozentpunkte. Daher ist die Verwendung der linearen Funktion der Konzentration gerechtfertigt.

4.3 Einzelne Materialien

Es wurden sechs Materialien separat untersucht, bei welchen vier verschiedene Publikationen und eine Mindestdatenanzahl von $N \geq 50$ vorlag, um statistisch signifikante Aussagen zu erhalten. Dem folgend werden zunächst die Ergebnisse der einzelnen Materialien beschrieben, um diese im Anschluss miteinander zu vergleichen. Die Reihenfolge der Materialien erfolgt auf Basis der Messpunkte.

4.3.1 Datenlage Materialien

Um die Datenlage der einzelnen Materialien zu vergleichen, wurden ebenfalls für die Messparameter thermische Leitfähigkeit, Konzentration, Nanopartikelgröße und Temperatur jeweils ein

Boxplott-Diagramm erstellt. Abbildung 4.3 zeigt die verschiedenen Materialien und die Grenzen der Datenbereiche im Vergleich.

Der Einfluss von Surfactanten wurde ebenfalls untersucht, indem die Datenpunkte ausgeschlossen wurden, welche mit der Verwendung von Surfactanten einhergingen. Dieses war für die Materialien Aluminiumoxid, Kupferoxid und Titandioxid möglich. Die geänderte Datenlage ist in folgender Abbildung 4.4 dargestellt. Bei den Materialien Siliciumdioxid und Siliciumcarbid wurden keine Surfactanten verwendet, im Datensatz von Kupfer wurden lediglich 10 Datenpunkte ohne Surfactanten verwendet, wodurch keine linear signifikante Regression anwendbar ist.

Tabelle 4.4: Mittelwert, Minimum und Maximum der Parameter Konzentration φ , Temperatur T , und Nanopartikelgröße d für die Materialien Al_2O_3 , TiO_2 , and CuO mit und ohne Ausschluss der Surfactanten.

φ ($\cdot 10^{-2}$)	Ohne Surfactanten			Mit Surfactanten		
	Al_2O_3	TiO_2	CuO	Al_2O_3	TiO_2	CuO
Mittelwert	2.136	1.912	2.180	1.874	1.016	1.946
Minimum	0.003	0.002	0.05	0.003	0.001	0.015
Maximum	18.0	11.2	14.0	18.0	11.2	14.0

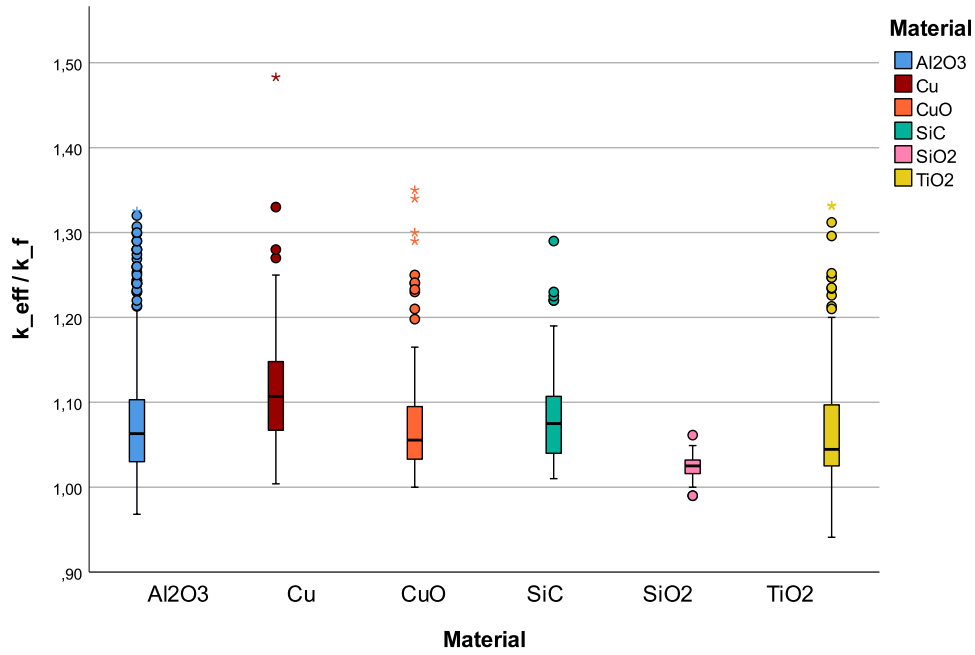
T/K	Ohne Surfactanten			Mit Surfactanten		
	Al_2O_3	TiO_2	CuO	Al_2O_3	TiO_2	CuO
Mittelwert	306.2	314.7	312.4	305.8	312.3	313.0
Minimum	283	288	293	283	288	293
Maximum	353	353	353	353	353	353

d/nm	Ohne Surfactanten			Mit Surfactanten		
	Al_2O_3	TiO_2	CuO	Al_2O_3	TiO_2	CuO
Mittelwert	47.9	58.4	28.3	61.1	99.4	29.7
Minimum	5	21	20	5	11	20
Maximum	282	100	40	282	265	40

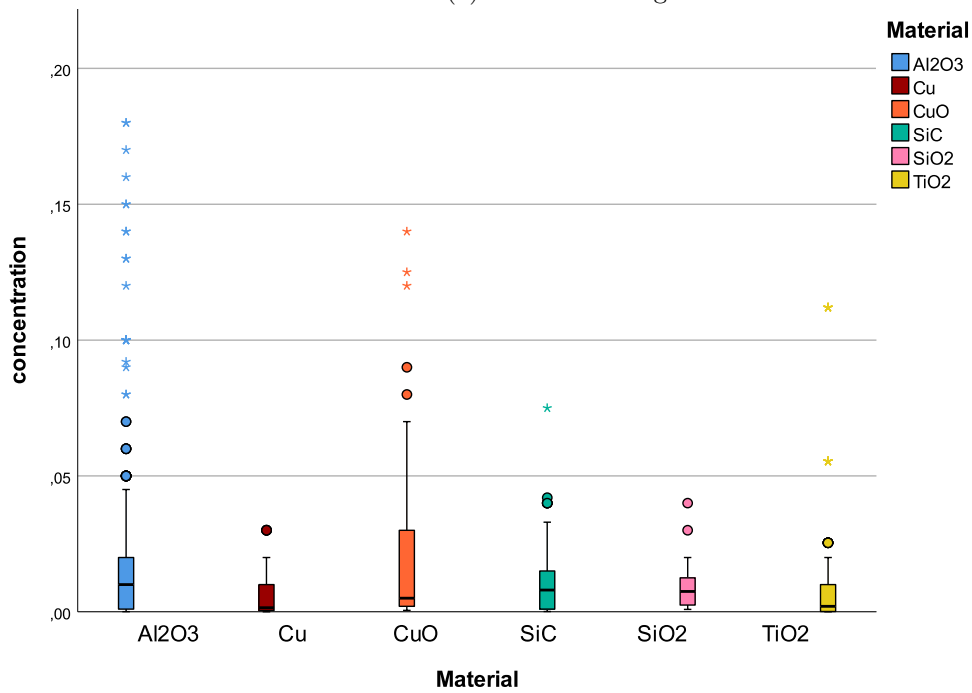
4.3.2 Aluminiumoxid

Lineare Regression

Aluminiumoxid ist weit verbreitet als Material für Nanofluide. Die Herstellung von Aluminiumoxid ist einfach und es gibt viele kommerzielle Produkte, was ein Vergleich der Eigenschaften ermöglicht. Die Ergebnisse der Regression zu Aluminiumoxid sind in der folgenden Tabelle 4.5 dargestellt. Aus den $N = 470$ Datenpunkten wird eine Regression mit einem korrigierten Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.53$ erhalten. Dieser spricht für eine gewisse Streuung innerhalb der Regression. Wie auch in Abbildung 4.5 zu erkennen ist, liegt ein Teil der Daten außerhalb

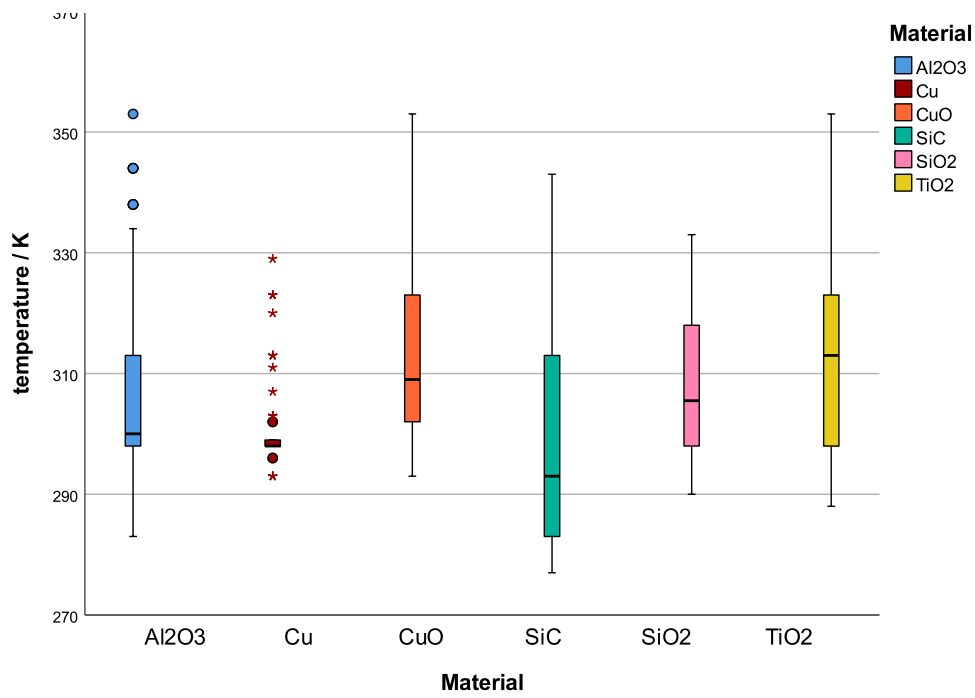


(a) Wärmeleitfähigkeit

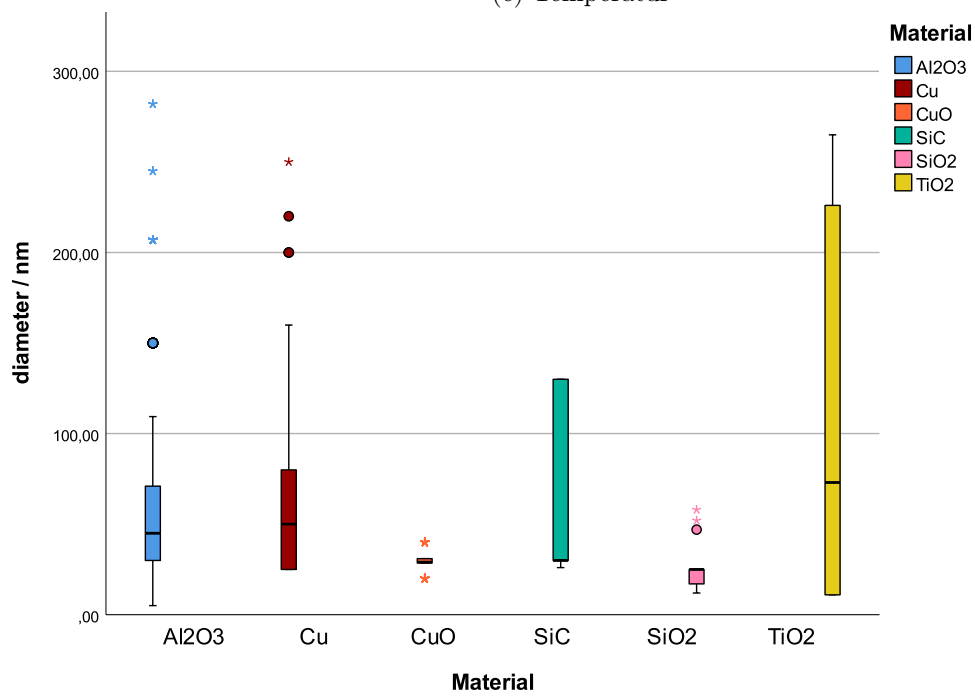


(b) Konzentration

Abbildung 4.3: Häufigkeitsverteilungen in Boxplots der einzelnen Variablen für verschiedene Materialien.

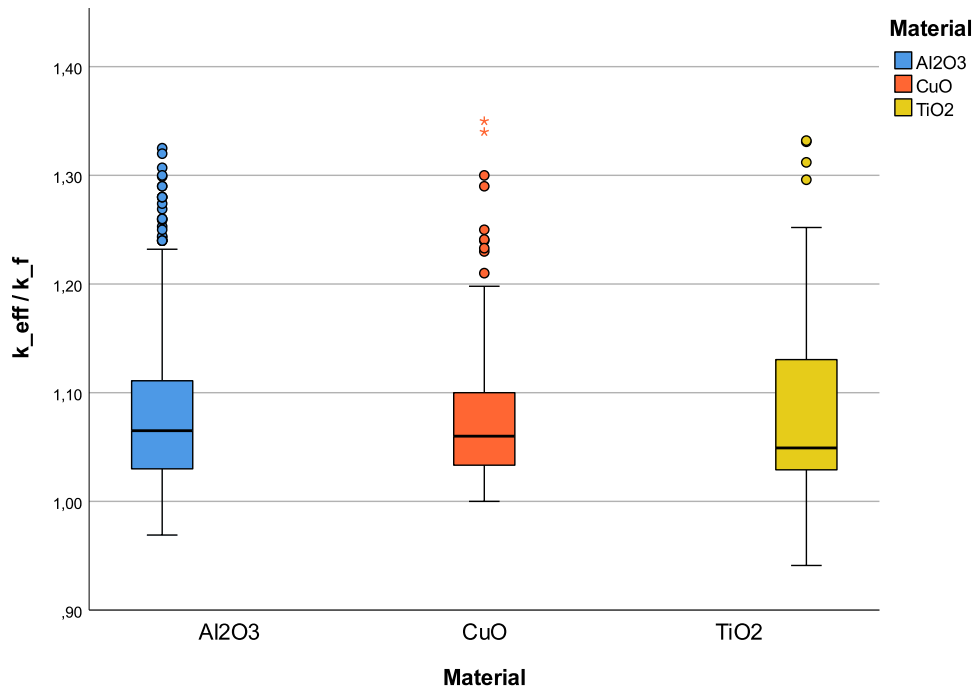


(c) Temperatur

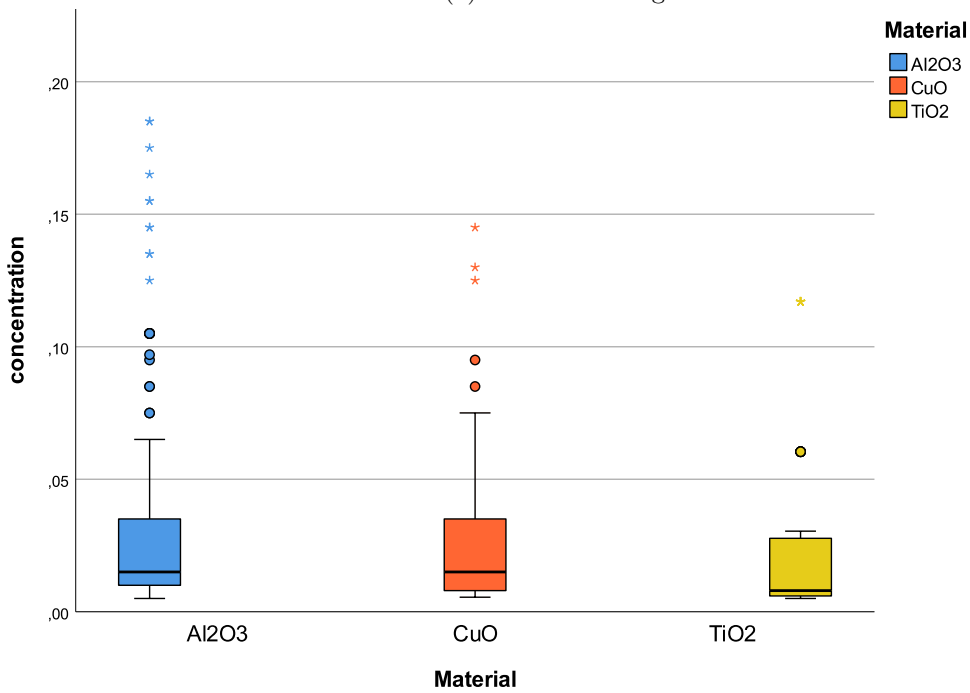


(d) Durchmesser

Abbildung 4.3: Häufigkeitsverteilungen in Boxplots der einzelnen Variablen für verschiedene Materialien.

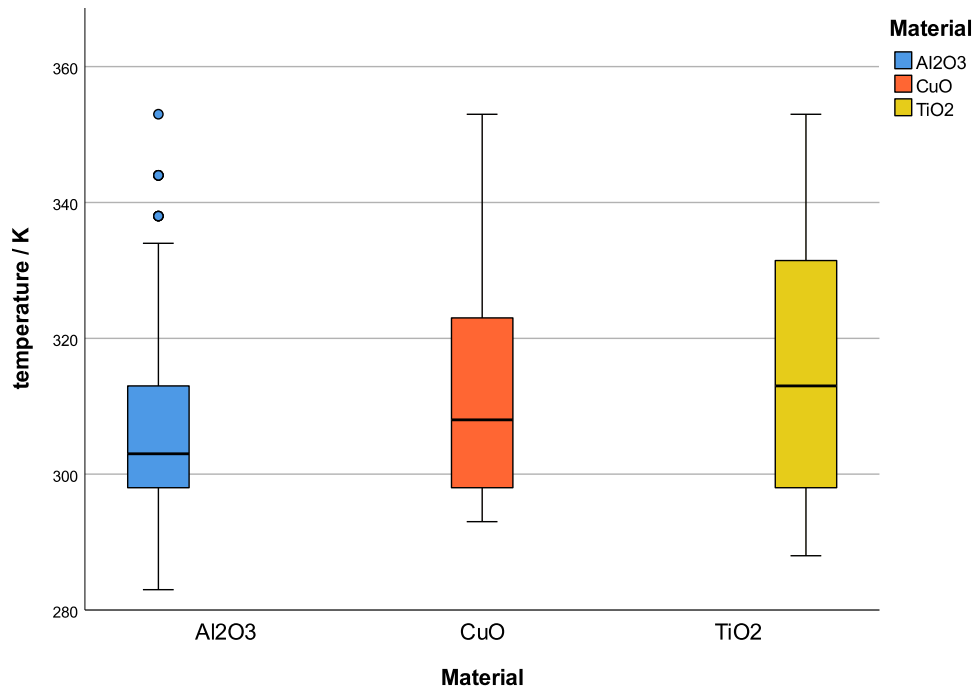


(a) Wärmeleitfähigkeit

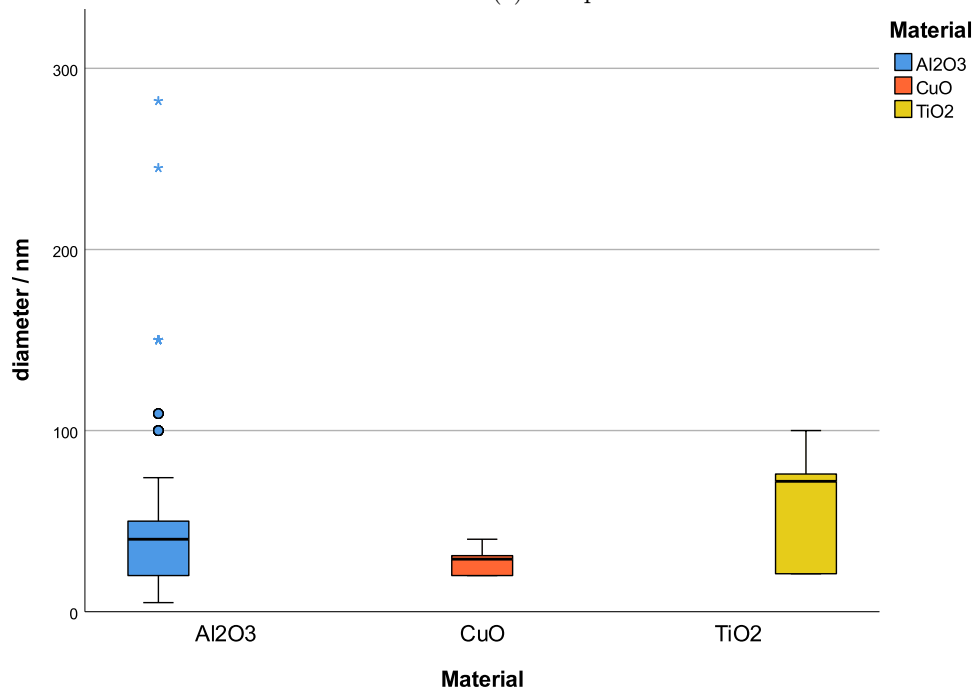


(b) Konzentration

Abbildung 4.4: Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen für Surfactanten-basierte Daten in H₂O.



(c) Temperatur



(d) Oberfläche

Abbildung 4.4: Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen für Surfactant-basierte Daten in H₂O.

des $\pm 10\%$ Intervalls. Der eingeführte Wert für die Streuung zeigt mit ebenfalls $\beta_0 = 1.025$ eine gewisse Streuung an. Der Wert für die Konzentration liegt mit $\beta_\varphi = 1.75$ unterhalb der von Maxwell angegebenen Grenze, ist jedoch mit einem standardisierten Regressionskoeffizienten von $\beta_\varphi^* = 0.72$ eindeutig signifikant und maßgeblich für die Regression. Der Temperatureffekt ist mit Werten von $\beta_T = 0.31$ ($\beta_T^* = 0.21$) ebenfalls signifikant, jedoch mit weniger Einfluss als die Konzentration. Einen geringen Einfluss kann dem Größenparameter mit $\beta_S = 0.16$ ($\beta_S^* = 0.12$) zugeordnet werden.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der linearen Regression für Al_2O_3 mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
460	0.727	0.529	0.526	0.046	1.114
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.025	0.004		1.017	1.032
β_φ	1.748	0.079	0.715	1.594	1.903
β_T	0.311	0.048	0.209	0.216	0.406
β_S	0.164	0.043	0.123	0.080	0.248

Surfaktanten

Der Einfluss der Verwendung von Surfaktanten wurde für Aluminiumoxid untersucht. Die geänderte Datenlage wurde bereits im Abschnitt 4.1 beschrieben und durch Boxplott-Diagramme dargestellt. Von $N = 470$ Datenpunkten sind 405 Datenpunkte ohne die Verwendung von Surfaktanten angegeben. Die Ergebnisse der Regression sind in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der linearen Regression für Al_2O_3 ohne Surfaktanten mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
405	0.747	0.558	0.554	0.047	1.094
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.018	0.004		1.010	1.027
β_φ	1.788	0.082	0.735	1.626	1.950
β_T	0.340	0.052	0.224	0.238	0.442
β_S	0.245	0.047	0.174	0.152	0.338

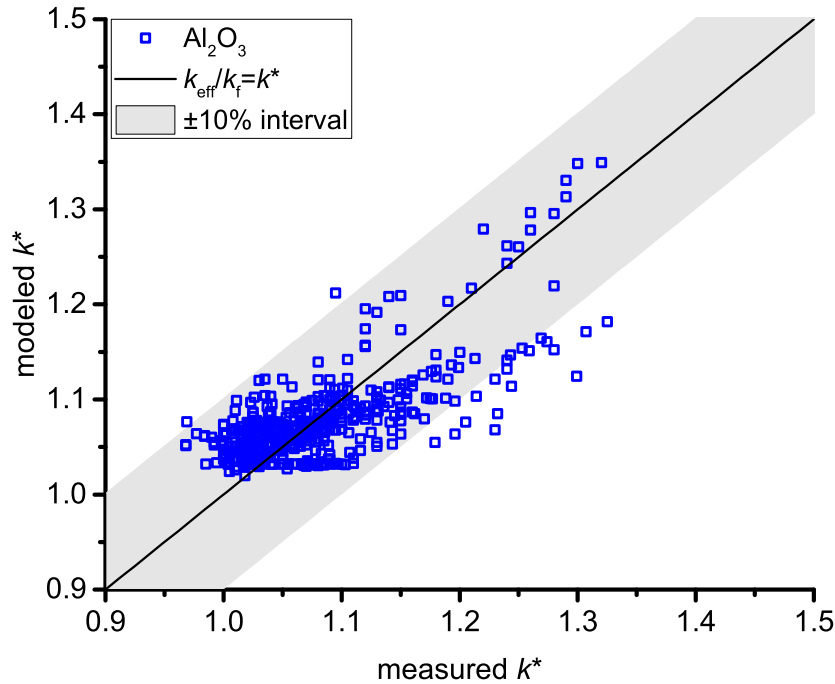


Abbildung 4.5: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für Aluminiumoxid. Das Model ist $k^* = 1.025 + 1.75 \varphi + 0.31 T^* + 0.16 S^*$ ($R^2 = 0.53$, $N = 470$).

Die Ergebnisse weichen nur leicht von der linearen Regression inklusive der Surfactanten ab. Das Bestimmtheitsmaß steigt um wenige Prozentpunkte und die Residuenquadratsumme sinkt leicht. Die Werte der Koeffizienten der Regression ohne Surfactanten liegen im 95%-Konfidenzintervall aller Datenpunkte. Die größte Änderung erfährt dabei der Größenparameter, welcher nun bei $\beta_S = 0.245$ ($\beta_S^* = 0.174$) liegt.

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Änderungen der Regression, wenn der Parameter β_0 nicht freigegeben, sondern auf $\beta_0 = 1$ festgesetzt wird, ist mit der nicht-linearen Regression beschrieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4.7 zu finden.

Auch in dieser Variation ändern sich die Regression nur gering. Durch den Wegfall des Koeffizienten β_0 sinkt das Bestimmtheitsmaß. Damit einher steigen die Werte der Koeffizienten in allen Fällen über das 95%-Konfidenzintervall der ursprünglichen Regression hinaus.

4.3.3 Titandioxid

Lineare Regression

Ein weiteres viel untersuchtes Material ist Titandioxid. Die Anwendung von Titandioxid Nanopartikeln ist bereits in vielen Bereichen etabliert. Die Regression aus $N = 188$ Datenpunkten

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Regression $\beta_0 = 1$ für Al_2O_3 mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.486	1.082		2.107	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	1.988	0.072	1.845	2.130
β_T	0.485	0.042	0.403	0.568
β_S	0.276	0.041	0.196	0.356

erhält mit dem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.75$ und $\beta_0 = 1.018$ eine bessere Regression als Aluminiumoxid. Dieses ist auch in der Abbildung erkennbar, in dem alle Werte innerhalb des markierten Bereiches liegen (s. Abb. 4.6). Die Konzentration ist signifikant und hat erneut den größten Einfluss mit $\beta_\varphi^* = 0.58$, wobei der Temperatureinfluss $\beta_T^* = 0.51$ nur minimal geringer ist. Die Partikelgröße ist insignifikant und zeigt einen negativen Trend. Ähnlich wie Aluminiumoxid liegt der Wert für die Konzentration mit $\beta_\varphi = 1.69$ unterhalb der Grenze von Maxwells EMT.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der linearen Regression für TiO_2 mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
188	0.870	0.756	0.752	0.034	0.644
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.018	0.005		1.007	1.028
β_φ	1.694	0.111	0.579	1.476	1.913
β_T	0.629	0.046	0.512	0.538	0.721
β_S	-0.186	0.073	-0.097	-0.331	-0.041

Surfaktanten

Im Vergleich der linearen Regression aller Datenpunkte von Titandioxid mit der Restriktion bezüglich der Surfaktanten zeigt sich, dass sich die Regression und Streuung verbessert hat mit $R^2 = 0.889$ und $\beta_0 = 0.936$. Alle drei Koeffizienten steigen in ihren Werten, wobei die Konzentration weiterhin den größten Einfluss besitzt. Die Größe hat nun einen signifikanten Einfluss mit $\beta_S = 1.931$ ($\beta_S^* = 0.367$).

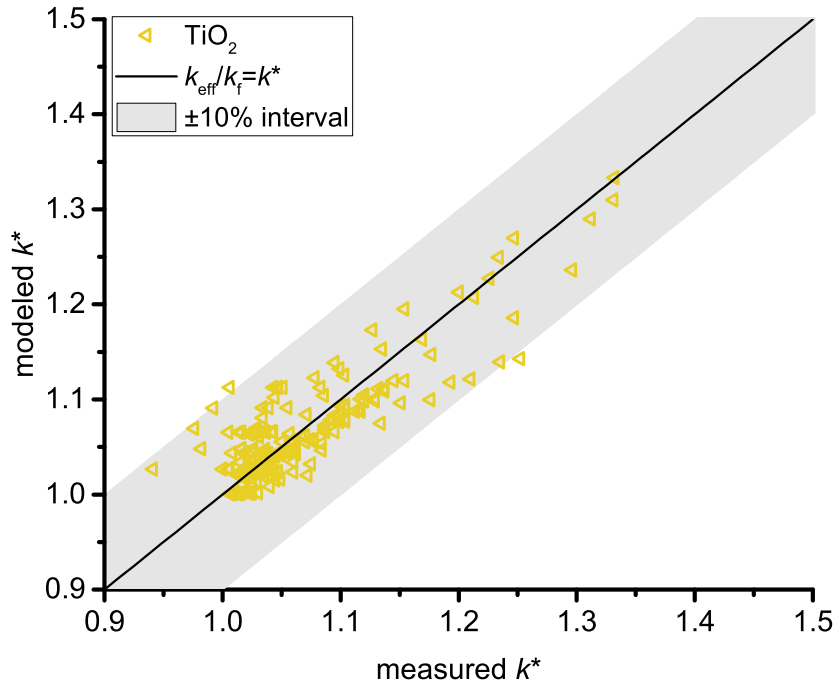


Abbildung 4.6: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für TiO_2 . Das Modell ist $k^* = 1.018 + 1.69 \varphi + 0.63 T^* - 0.19 S^*$ ($R^2 = 0.75$, $N = 188$).

Tabelle 4.9: Ergebnisse der linearen Regression für TiO_2 ohne Surfactanten mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R , R^2 , R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
83	0.945	0.893	0.889	0.030	0.576
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	0.936	0.009		0.919	0.954
β_φ	1.985	0.105	0.725	1.775	2.194
β_T	0.826	0.051	0.626	0.724	0.928
β_S	1.931	0.211	0.367	1.511	2.351

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Regression mit festgesetztem Achsenabschnitt bei $\beta_0 = 1$ kommt der ursprünglichen linearen Regression nahe, welches an dem niedrigen Wert von $\beta_0 = 1.018$ liegt. Der Größeneinfluss ist in diesem Fall erneut negativ und marginal signifikant, wenn auch geringer als in der anderen Regression.

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für TiO_2 mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.741	0.220		0.852	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	1.791	0.110	1.574	2.008
β_T	0.731	0.036	0.660	0.802
β_S	-0.020	0.056	-0.130	0.090

4.3.4 Kupferoxid

Lineare Regression

Die Ergebnisse von Kupferoxid mit einer Datenmenge von $N = 106$ ergeben eine Regression mit großer Streuung, zu sehen an $\beta_0 = 1.051$ und einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0.23$. Ähnlich wie bei Aluminiumoxid und Titandioxid liegt der Wert für die Konzentration mit $\beta_\varphi = 1.45$ unterhalb der in Maxwells EMT angegebenen Grenze. Gleichzeitig ist hier die Konzentration erneut der Parameter mit dem größten Einfluss. Gefolgt wird dieser Parameter von der Temperatur mit $\beta_T = 0.27$ ($\beta_T^* = 0.20$). Im Gegensatz zu den vorherigen Materialien ist kein signifikanter Größeneinfluss erkennbar, die Werte ergeben hier $\beta_S = -0.47$ ($\beta_S^* = -0.057$). Erkennend an der Datenlage ist diese Insignifikanz wahrscheinlich auf die fehlende Variation des Größenparameters zurückzuführen.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der linearen Regression für CuO mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
106	0.499	0.249	0.227	0.064	0.141
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.051	0.027		0.997	1.105
β_φ	1.452	0.251	0.544	0.954	1.949
β_T	0.271	0.134	0.199	0.005	0.537
β_S	-0.473	0.754	-0.057	-1.968	1.023

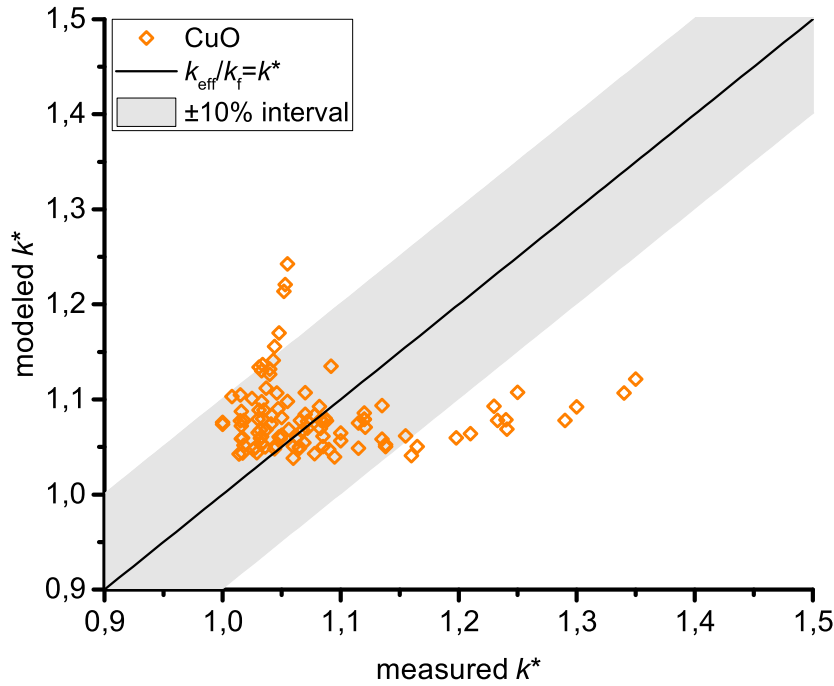


Abbildung 4.7: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für CuO. Das Modell ist $k^* = 1.051 + 1.45 \varphi + 0.27 T^* + 0.48 S^*$ ($R^2 = 0.23$, $N = 106$).

Tabelle 4.12: Ergebnisse der linearen Regression für *CuO* ohne Surfactanten mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R , R^2 , R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
94	0.485	0.235	0.210	0.068	0.126
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.063	0.034		0.996	1.131
β_φ	1.396	0.272	0.517	0.855	1.937
β_T	0.266	0.150	0.192	-0.033	0.565
β_S	-0.725	0.924	-0.080	-2.560	1.110

Surfactanten

Die Ergebnisse der Regression mit Ausschluss der Surfactanten weichen nur gering von den Daten der gesamten Kupferoxid Regression ab. Die Änderungen liegen alle im 95% Konfidenzintervall der vollen Regression. Neben dem großen Einfluss der Konzentration, bleibt der Einfluss der Temperatur deutlich geringer und der Größeneinfluss insignifikant. Auffällig sind in beiden Regressionen die großen Fehlerbereiche, welche eine hohe Streuung in den Daten

vermuten lassen.

Regression mit festgesetztem Intercept

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für *CuO* mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.227	0.439		0.564	
95% Intervall				
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	1.575	0.245	1.089	2.060
β_T	0.298	0.135	0.030	0.566
β_S	0.766	0.369	0.034	1.497

Die Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ liegen erneut im 95% Konfidenzintervall der linearen Regression von Kupferoxid. Der Einfluss der Größenparameters ist dabei besonders hervorzuheben. Der Einfluss ist nun mit $\beta_S = 0.766$ nun positiv und entspricht vergleichsweise den Ergebnissen der anderen Materialien.

4.3.5 Kupfer

Lineare Regression

Die Regression mit Kupfer ergeben einen Streuungsparameter von $\beta_0 = 1.059$ und einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0.43$. In Abbildung 4.8 ist erkennbar, dass besonders ein Datenpunkt abseits der Regression liegt und als Ausreißer betrachtet werden könnte. Erneut zeigt die Konzentration den stärksten Einfluss mit $\beta_\varphi = 7.46$ ($\beta_\varphi^* = 0.72$). Weder die Temperatur, noch die Größe zeigt einen signifikanten Einfluss mit $\beta_T = -0.24$ ($\beta_T^* = -0.086$) beziehungsweise $\beta_S = 0.48$ ($\beta_S^* = 0.073$).

Ausschluss von Daten

Die Regression mit allen Datenpunkten für Kupfer ergab ein großen Intercept β_0 . Von allen verwendeten Studien hat nur die Studie von Liu [125] keine Surfactanten verwendet. Der Ausschluss dieser Studie aus den Daten zeigte eine deutlich verbesserte Regression. Der Vergleich der Daten findet sich in nachfolgender Tabelle 4.15.

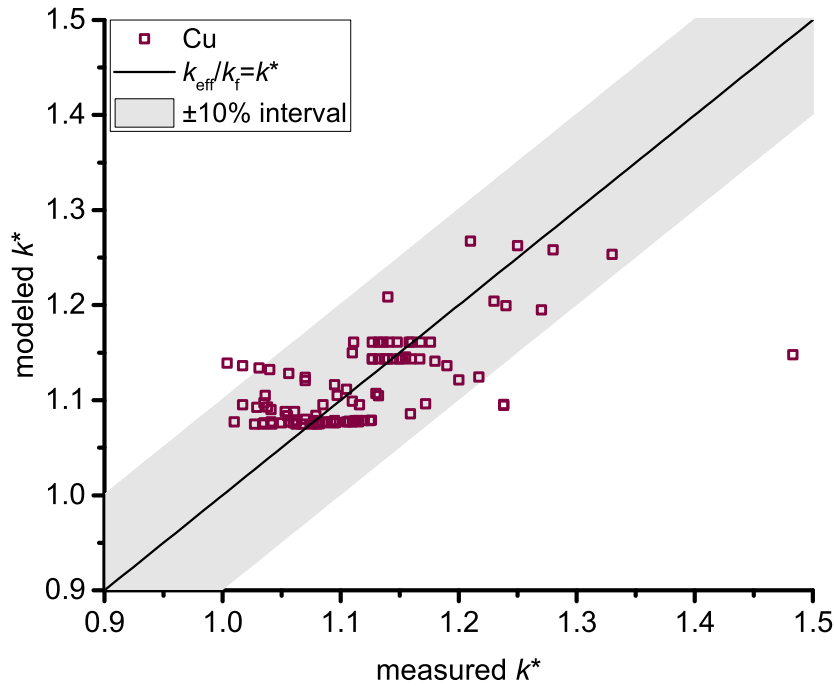


Abbildung 4.8: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für Cu. Das Model ist $k^* = 1.059 + 7.46 \varphi - 0.24 T^* + 0.48 S^*$ ($R^2 = 0.43$, $N = 94$).

Tabelle 4.14: Ergebnisse der linearen Regression für *Cu* mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R , R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
92	0.668	0.446	0.427	0.059	0.25
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.059	0.029		1.002	1.116
β_φ	7.458	1.098	0.724	5.277	9.638
β_T	-0.24	0.237	-0.086	-0.712	0.231
β_S	0.476	0.739	0.073	-0.992	1.944

Tabelle 4.15: Ergebnisse der linearen Regression mit allen Datenpunkten und ohne die Studie von Liu [125]. Die Tabelle zeigt Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

Alle Datenpunkte (mit Liu)					
N		R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
102	0.624	0.389	0.371	0.061	0.234
95% Intervall					
	coefficient	error	β^*	lower bound	upper bound
β_0	1.098	0.021		1.056	1.140
β_φ	6.303	0.973	0.602	4.373	8.233
β_T	-0.385	0.235	-0.135	-0.851	0.082
β_S	-0.432	0.579	-0.071	-1.582	0.718
Ausschluss von Liu					
N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
92	0.668	0.446	0.427	0.059	0.25
95% Intervall					
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.059	0.029		1.002	1.116
β_φ	7.458	1.098	0.724	5.277	9.638
β_T	-0.24	0.237	-0.086	-0.712	0.231
β_S	0.476	0.739	0.073	-0.992	1.944

Der korrigierte Korrelationskoeffizient steigt von $R_k^2 = 0.371$ auf $R_k^2 = 0.427$ mit dem Ausschluss von Liu [125]. Gleichzeitig sinkt der Koeffizient β_0 , während der Koeffizient für die Konzentration steigt. Mit dem Ausschluss der Studie wurden in allen Studien zu Kupfer Surfactanten verwendet. Der hohe Konzentrationskoeffizient und der insignifikante Größeneinfluss lassen vermuten, dass sich mit Verwendung von Surfactanten Perkolationen ausbilden. Oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration bilden die Surfactanten Mizellen um die Nanopartikel [68]. Aufgrund von Wechselwirkungen miteinander entsteht so eine netzwerkartige Struktur, welche mit Perkolationen vergleichbar ist. Dieses ergibt zwar höhere Leitfähigkeiten, jedoch steigt gleichzeitig die Viskosität der Dispersion in einen Bereich, welcher eine Anwendung in Wärmetauschern ausschließt.

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Ergebnisse der Regression von Kupfer in Tabelle 4.16 liegen, abgesehen von dem Temperaturkoeffizienten außerhalb des 95% Konfidenzintervalles. Der Koeffizient der Konzentration steigt weiter auf $\beta_\varphi = 9.089$ und liegt damit deutlich über der Theorie von Maxwell, wenn auch noch immer innerhalb der H-S Grenzen. Der Wert der Temperatur ist mit $\beta_T = 0.017$ sehr gering, im Gegensatz zu den vorherigen Regressionen positiv. Der Einfluss der Größe liegt

Tabelle 4.16: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für *Cu* mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.244	0.417		0.552	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	9.089	0.776	7.547	10.630
β_T	0.017	0.206	-0.392	0.425
β_S	1.906	0.263	1.384	2.428

ebenfalls deutlich über den Werten der vergleichenden Materialien.

4.3.6 Siliciumdioxid

Lineare Regression

Siliciumdioxid ist ein gefragtes Material im Nanobereich. Aufgrund der homogenen Größenverteilung und der guten Dispersionseigenschaften von Siliciumdioxid lassen sich stabile Dispersionen herstellen. Dieses zeigt sich auch in der statistischen Regression. Die Streuung ist mit $\beta_0 = 0.994$ nahezu ideal. Der korrigierte Korrelationskoeffizient ist mit $R^2 = 0.27$ jedoch erneut gering. Die Abbildung 4.9 zeigt, dass die Daten sich kaum voneinander unterscheiden, welches erneut auch durch den Ausdruck der Residuenquadratsumme belegt ist. Der Einfluss der jeweiligen Parameter unterscheidet sich kaum voneinander. Mit $\beta_\varphi = 0.61$ ($\beta_\varphi^* = 0.35$) ist der Konzentrationsparameter deutlich geringer als bei den anderen Materialien. Da es sich bei Siliciumdioxid jedoch um ein Material mit sehr geringer Wärmeleitfähigkeit handelt, ist der errechnete Grenzwert von Maxwell ebenfalls geringer. Hierbei nähern sich die Ergebnisse erneut der Theoriegrenze an. Die Temperaturkoeffizient hat einen Einfluss von $\beta_T = 0.10$ ($\beta_T^* = 0.31$), welcher fast vergleichbar mit der Konzentration wird. Den stärksten Einfluss haben wir in diesem Fall bei der Größe mit $\beta_S = 0.42$ ($\beta_S^* = 0.47$). Bei Betrachtung der bereits erwähnten Eigenschaften von Siliciumdioxid, nämlich der guten Dispergierbarkeit und der homogenen Größenverteilung, ist die Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von der Größe der Nanopartikel nahezu eindeutig. Mit kleinerem Durchmesser der Partikel, und somit größer werdender Oberfläche, erhöht sich die thermische Leitfähigkeit.

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Ergebnisse der Analyse für Siliciumdioxid liegen im 95% Konfidenzintervall der allgemeinen Regression. Da bei der linearen Analyse der Daten der Intercept $\beta_0 = 0.994$ und somit $\beta_0 \leq 1$ war, haben sich die Werte in der Analyse mit festgesetztem Intercept weiter, wenn auch gering, erniedrigt. Der Einfluss der Temperatur ist ähnlich wie bei Kupfer sehr gering. Da in keiner der Studien Surfactanten verwendet wurden, ist in diesem Fall kein Vergleich möglich. Dennoch

Tabelle 4.17: Ergebnisse der linearen Regression für SiO_2 mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
86	0.541	0.292	0.266	0.011	0.004
95% Intervall					
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	0.994	0.005		0.983	1.005
β_φ	0.608	0.170	0.351	0.269	0.947
β_T	0.104	0.032	0.311	0.040	0.168
β_S	0.415	0.085	0.469	0.245	0.585

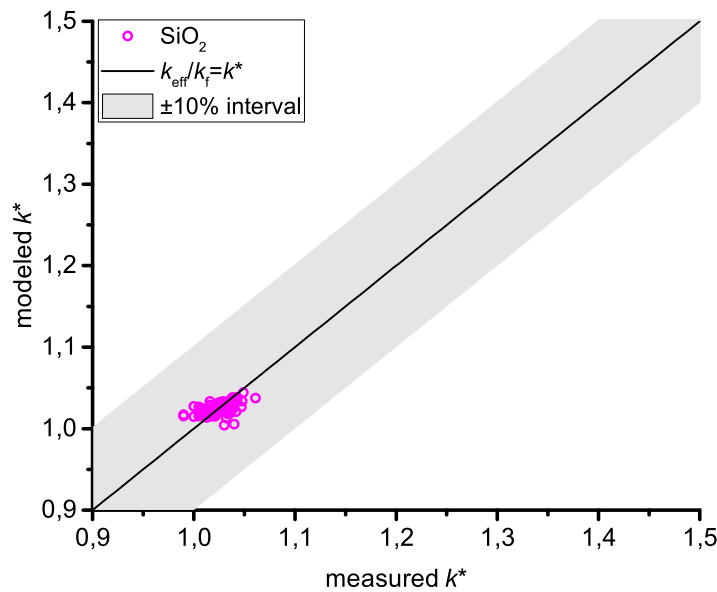


Abbildung 4.9: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für SiO_2 . Das Modell ist $k^* = 0.42 + 0.61 \varphi + 0.10 T^* + 0.42 S^*$ ($R^2 = 0.27, N = 86$).

zeigt sich, dass eine homogene Größenverteilung und stabile Dispersion signifikante Ergebnisse bringt, welches mit anderen Materialien ebenfalls erreicht werden sollte.

4.3.7 Siliciumcarbid

Lineare Regression

Das letzte Material mit der geringsten Datenanzahl ($N = 53$) ist Siliciumcarbid. Gleichzeitig zeigt es mit einem Intercept von $\beta_0 = 1.082$ die größte Streuung an. Dennoch liegt der mit

Tabelle 4.18: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für SiO_2 mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.281	0.010		0.014	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	0.500	0.142	0.218	0.783
β_T	0.087	0.029	0.030	0.144
β_S	0.331	0.043	0.246	0.415

$\beta_\varphi = 2.97$ angegebene Wert für die Konzentration im Bereich von Maxwells Theorien. Mit $\beta_\varphi^* = 0.70$ ist dieser Parameter gleichzeitig der mit dem stärksten Einfluss. Eine Abhängigkeit der Temperatur ist nicht erkennbar mit $\beta_T = -0.018$ ($\beta_T^* = -0.017$). Wie bereits im Fall von Kupfer liegt dieses an fehlenden Messungen verschiedener Temperaturen. Der Größeneinfluss ist, im Gegensatz zu Siliciumdioxid, negativ. Die Regression ergibt Werte von $\beta_S = -1.25$ ($\beta_S^* = -0.25$). Das entspricht einer steigenden thermischen Leitfähigkeit mit steigendem Nanopartikeldurchmesser.

Tabelle 4.19: Ergebnisse der linearen Regression von SiC mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
53	0.837	0.700	0.682	0.036	0.150
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.082	0.014		1.053	1.111
β_φ	2.965	0.366	0.702	2.229	3.701
β_T	-0.018	0.081	-0.017	-0.180	0.145
β_S	-1.246	0.440	-0.247	-2.131	-0.362

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ unterscheiden sich von denen der linearen Regression. Von einem Konzentrationskoeffizienten, welcher mit Maxwell's EMT übereinstimmt, ergibt sich in der Regression mit festem Intercept ein höherer Konzentrationskoeffizient von $\beta_\varphi = 4.276$. Die Einflüsse von Temperatur und Größe waren zunächst negativ und im Fall der Temperatur insignifikant. Beide Koeffizienten zeigen nun, wie bei den anderen Materialien, einen positiven Einfluss, welcher wahrscheinlicher ist. Wie bei Siliciumdioxid wurden auch bei Siliciumcarbid keine Surfactanten verwendet, wodurch der Einfluss nicht untersucht werden konnte.

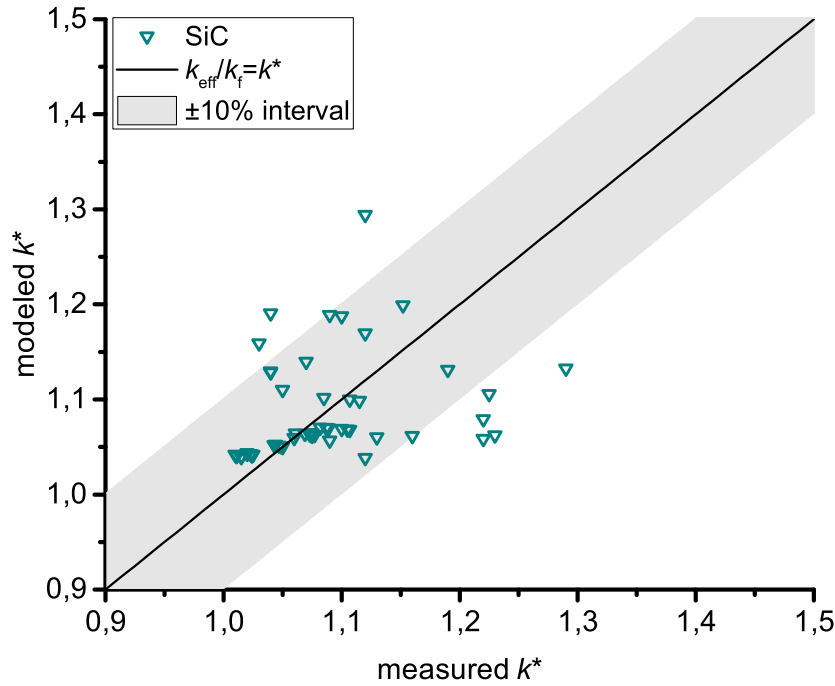


Abbildung 4.10: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für SiC. Das Model ist $k^* = 1.082 + 2.97 \varphi + -0.018 T^* - 1.25 S^*$ ($R^2 = 0.68$, $N = 53$).

Tabelle 4.20: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ von SiC mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.618	0.106		0.215	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	4.276	0.360	3.552	4.999
β_T	0.109	0.099	-0.089	0.308
β_S	0.959	0.257	0.442	1.477

4.4 Einfluss verschiedener (Mess-)Parameter

4.4.1 Konzentration

Die berechneten Werte von β_φ der verschiedenen Materialien sind in Abbildung 4.11 als Funktion der modellierten thermischen Leitfähigkeit gegen die thermische Leitfähigkeit des jeweiligen Materials aufgetragen. Die dazugehörigen 95%-Konfidenzintervalle sind hierbei als Fehlerbalken indiziert. Anhand dieser zeigt sich, dass Siliciumcarbid Nanofluide mit den Berechnungen von Maxwell's EMT übereinstimmen (Vergleich untere schwarze Linie in der Abbildung), wo-

bei Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Kupferoxid unter der errechneten Kurve liegen. Lediglich Kupfer Nanofluide liegen oberhalb von Maxwell's Theorie. Allgemein lässt sich erkennen, dass die Abweichung von Maxwell's EMT, im Vergleich zu der hohen Streuung in der Datenlage, relativ gering ist. Durch Linearisierung der oberen Grenze nach Hashin-Shtrikman wurde ein oberer Grenzwert für β_φ (obere schwarze Linie) eingeführt und beinhaltet alle möglichen Dispersionsstadien. In diesem Bereich liegen auch die Ergebnisse von Kupfer.

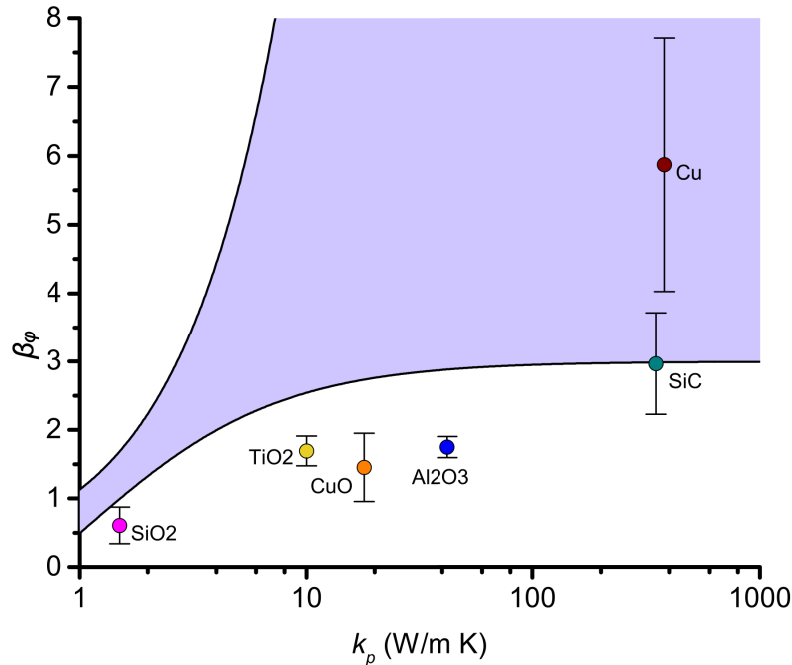


Abbildung 4.11: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_φ mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der lin. Regression. Die linearisierten HS-Grenzen sind als schwarze Linie dargestellt. Die untere Grenze ist beschrieben durch die lin. Maxwell Gleichung 2.20, die obere HS-Grenze wurde durch Linearisierung der rechten Gleichungshälfte aus Gleichung 2.19 berechnet.

4.4.2 Temperatur

Die statistischen Ergebnisse für die Temperatur aus dem Regressionskoeffizienten β_T für die verschiedenen Materialien sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Eine Steigerung der Temperatur im Falle von Titandioxid Nanofluiden ergibt eine signifikante und starke Steigerung der Wärmeleitfähigkeit. Bei Aluminiumoxid und Kupferoxid hingegen ist der Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit weniger ausgeprägt und weniger signifikant. Der Effekt ist zwar für Siliciumdioxid noch signifikant, obgleich der Einfluss der Temperatur noch einmal geringer ist. Letztendlich hat die Temperatur auf Kupfer und Siliciumcarbid keinen signifikanten Einfluss, was wahrscheinlich durch die Abwesenheit experimenteller Daten bei verschiedenen Temperaturen bedingt ist.

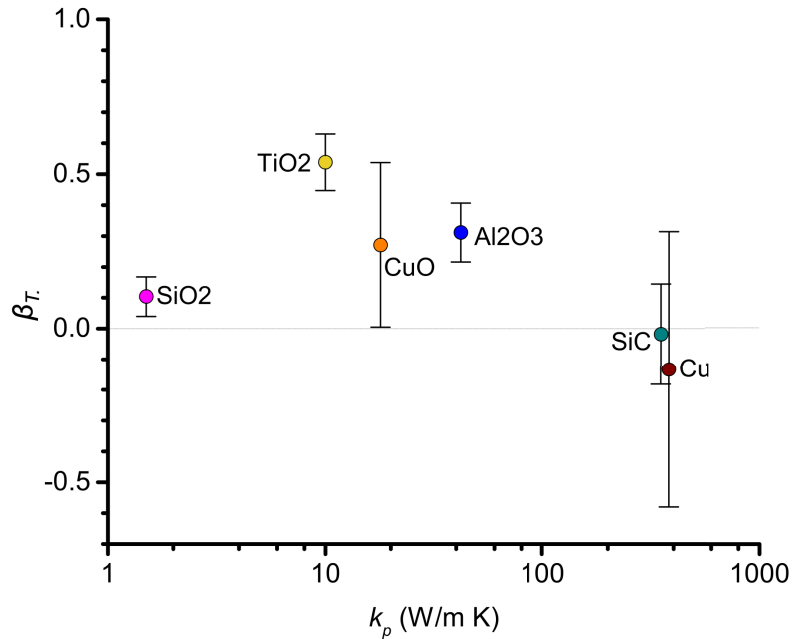


Abbildung 4.12: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_T mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der lin. Regression.

4.4.3 Partikelgröße

Die Ergebnisse der Materialien in Abhängigkeit der Partikelgröße bzw. Oberfläche β_S ist in folgender Abbildung 4.13 dargestellt. Im Gegensatz zu den anderen Parametern konnte ein starker, signifikanter Einfluss der Partikelgröße lediglich in Siliciumdioxid Nanofluiden gefunden werden. Bei Aluminiumoxid Nanofluiden ist der Effekt der Partikelgröße signifikant, aber gering. Bei beiden Materialien bedingt eine Erniedrigung der Partikelgröße eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Im Gegensatz dazu weisen Siliciumcarbid Nanofluide einen negativen Koeffizienten auf ($\beta_S = -1.25$), welches mit einer erhöhten Leitfähigkeit bei einer Erhöhung der Partikelgröße einhergeht. Nichtsdestotrotz gibt es anhand der hohen Streuung in den Daten von Siliciumcarbid (siehe die entsprechenden Konfidenzintervalle in Abbildung 4.13), Grund zur Annahme, dass das Ergebnis aufgrund teilweise fehlerhafter Messungen zustande kommt. Insignifikante Effekte der Partikelgröße gab es für die Materialien Kupferoxid und Kupfer. Diese könnte an der fehlenden Variation hinsichtlich der Partikelgröße in den einzelnen Studien liegen (Vergleich Abbildung 4.3).

Im Falle von Titandioxid ist die Interpretation der Ergebnisse weniger eindeutig. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, sind den experimentellen Daten eine Vielzahl verschiedener Partikelgrößen zu Grunde gelegt. Dennoch ist der Partikelgrößeneffekt insignifikant, sofern alle Datenpunkte betrachtet werden. Sofern nur die Datenpunkte ohne Surfactanten verwendet wurden (Vergleich der Datenlage hierzu in Abb. 4.4), so ergibt sich ein signifikanter und anscheinend starker Größeneinfluss mit $\beta_S = 1.931$ und $\beta_S^* = 0.367$. Die Datenlage spannt nun nicht mehr einen Bereich von über 250 nm ab, sondern bleibt unter dem Grenzwert von $d = 100$ nm. Dennoch sieht man gleichzeitig die Schiefe der Verteilung innerhalb des Boxplots, welches Einfluss auf die Koeffizienten haben kann.

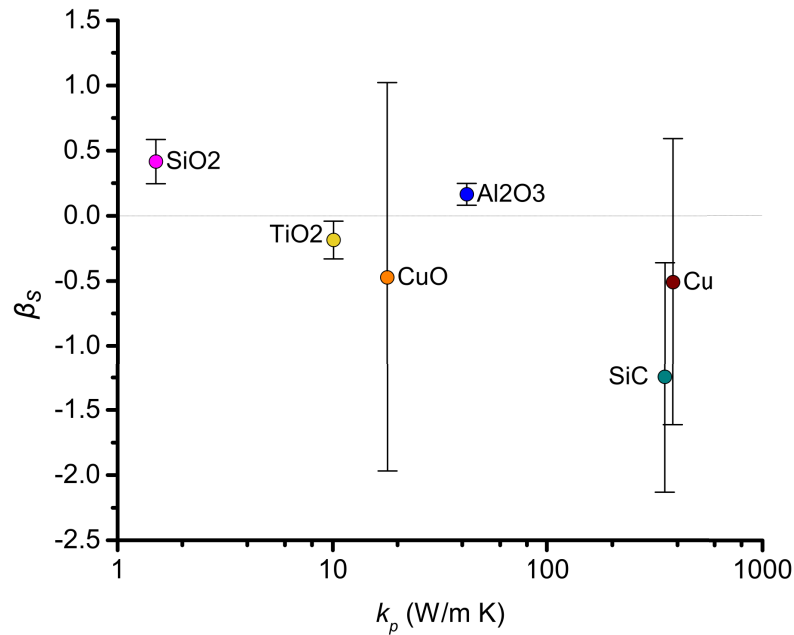


Abbildung 4.13: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_s mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der lin. Regression.

4.4.4 Surfactanten

Die Effekte von Surfactanten in Dispersionen konnten an den Materialien Aluminiumoxid, Kupferoxid und Titandioxid untersucht werden. Die Datenlage ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Aus den insgesamt $N = 1628$ Datenpunkten wurden 1038 (62%) der Datenpunkte ohne die Verwendung von Surfactanten ermittelt, 618 (38%) wiederum waren mit Surfactanten versetzt. Etwa die Hälfte der Datenpunkte, nämlich 309 stammen aus Dispersionen mit Konzentrationen von weniger als 1.67wt%, die restlichen Dispersionen hatten Konzentrationen höher als 10wt% (225) oder machten dazu keine Angabe (84 Datenpunkte). Der Zusatz von Surfactanten kann, abhängig von den Materialien und der Konzentration, sowohl zu einer Erhöhung als auch zu einer Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden führen [17, 138, 139]. Aufgrund der geringen Vergleichbarkeit der Messungen mit Surfactanten bezüglich der verschiedenen Materialien und Konzentrationen wäre es wichtig und interessant, die verschiedenen Arten und Konzentrationen separat zu analysieren. Dieses hätte jedoch die Bildung kleiner Untergruppen zur Folge, welche statistisch gesehen nur wenig Aussagekraft hätten. Demnach wurde sich dazu entschlossen, die Effekte der Surfactanten zu untersuchen, indem die Ergebnisse der Analysen mit Surfactanten mit den allgemeinen Ergebnissen (mit und ohne Surfactanten) verglichen werden.

Die Daten für Kupfer Nanofluide wurden allesamt, mit Ausnahme der Studie von Liu *et al.* [125], mit der Verwendung von Surfactanten erhoben. Dementsprechend wurde die Studie von Liu [125] ausgeschlossen, um die Vergleichbarkeit der Studien miteinander zu erhöhen. Ein Vergleich ohne die Verwendung von Surfactanten in Kupfer Nanofluiden war nicht möglich. Dieses ist auch für Siliciumdioxid und Siliciumcarbid der Fall. In den Studien beider Materialien wurden keine Surfactanten verwendet.

Ein Vergleich bezüglich des Einsatzes von Surfactanten war möglich in den Materialien Aluminiumoxid, von dem 405/470 Datenpunkte ohne die Verwendung von Surfactanten gemessen wurden, und Kupferoxid mit 94/106 Datenpunkten. Die Ergebnisse der Statistiken von Aluminiumoxid und Kupferoxid ohne Surfactanten liegen im 95%-Konfidenzintervall der Regressionen mit allen Datenpunkten des jeweiligen Materials. Für Titandioxid, mit 83/188 Datenpunkten ohne Surfactanten, sind größere Unterschiede zwischen allen Datenpunkten und unter Ausschluss der Surfactanten aufgetreten. Der Konzentrationskoeffizient β_φ steigt und liegt nunmehr im Bereich von Maxwell's EMT. Die Koeffizienten für Temperatur β_T und Oberfläche β_S steigen an und liegen außerhalb des 95% -Konfidenzintervalls des gesamten Datensatzes, während der β_0 Koeffizient sinkt.

Aus den ermittelten Daten und dem Vergleich der Regressionen mit und ohne Surfactanten lässt sich kein allgemeingültiges Ergebnis erschließen.

4.5 Diskussion

Die Ergebnisse der statistischen Analyse zeigte, wie bereits von Buongiorno *et al.* [23] in deren Studie beschrieben, eine großes Maß an Streuung mit ungefähr $\pm 5\%$ um den Mittelwert. Khanafer *et al.* [29] haben bereits eine erste statistische Analyse zur Streuung der experimentellen Daten erhoben. Unsere statistische Analyse aktualisiert und weitet die bereits vorhandene Studie aus. Gleichzeitig wird auch in unserer Analyse die große Streuung innerhalb der Datenpunkte in den Regressionskoeffizienten von $R^2 \in [0.23; 0.75]$ ersichtlich. Im Einklang mit Buongiorno *et al.* [23], können grundlegend zwei Faktoren als Ursache für die Streuung der Daten benannt werden. Zum einen ist die experimentelle Bestimmung thermophysikalischer Daten wie die Wärmeleitfähigkeit fehleranfällig, und zwar selbst für reine Flüssigkeiten. Chirico *et al.* [153] haben Daten von fünf großen Zeitschriften untersucht und in nahezu einem Drittel der Studien Unstimmigkeiten entdeckt. Die am weitesten verbreiteten Fehler waren die Angabe von Daten ohne Messfehler oder die Angabe von Volumen-basierenden Einheiten. Darüber hinaus wurden in vielen Studien die Angaben der Partikeleigenschaften (z.B. die Größe) direkt vom Hersteller übernommen, wodurch es zu weiteren Fehlern kommen kann. Als zweiten Punkt ist die unzureichende Charakterisierung der Nanofluide in der Literatur zu benennen. Oft werden nur wenige Eigenschaften untersucht, obgleich weitere Variablen zur vollständigen Charakterisierung sinnvoll wären. Nieto de Castro *et al.* [77] hat den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden untersucht und die Notwendigkeit für präzise, vergleichbare Messungen inklusive der Stabilität von Nanofluiden verdeutlicht.

Dispersionsstadium

Ein wichtiger Faktor hinsichtlich der Anwendung von Dispersionen ist deren Stabilität. Diese ist abhängig von verschiedenen Faktoren bei der Herstellung, wie z.B. die Verwendung von Surfactanten oder der pH-Wert. Die Stabilität kolloidaler Dispersionen von Metalloxiden wie Titandioxid oder Aluminiumoxid ist stark abhängig vom pH der Dispersion [50], während hydrophobe Partikel, wie zum Beispiel Siliciumcarbid, ohne die Zugabe von Surfactanten agglomerieren [28, 133, 154]. Dementsprechend muss neben der Verwendung von Surfactanten auch deren Konzentration hinreichend beachtet werden, um die Wärmeleitfähigkeit zu erhöhen. In

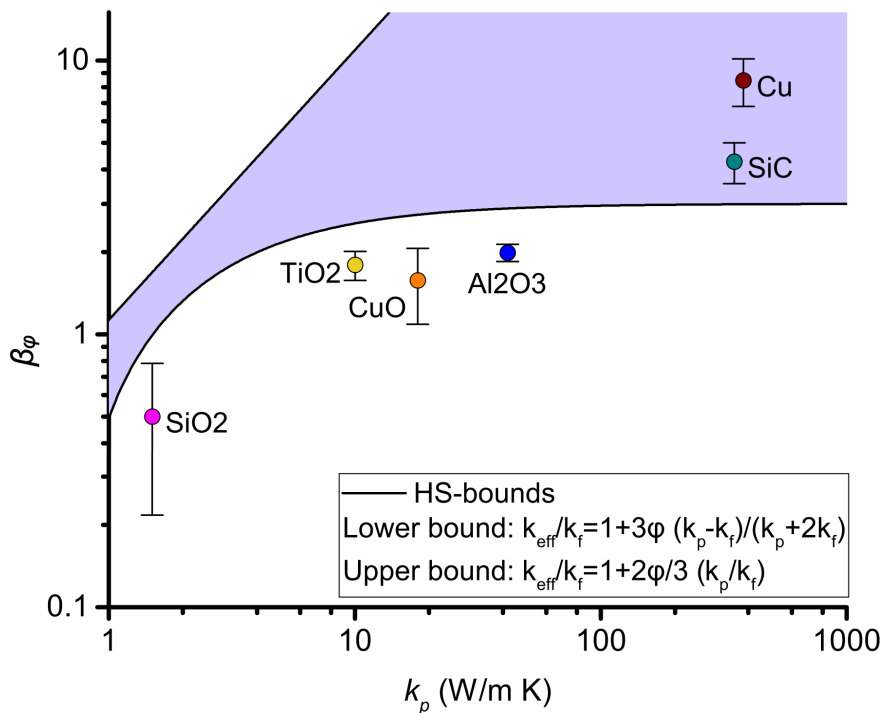
den erhobenen Daten wurden eine Vielzahl an verschiedenen Surfactanten und Konzentrationen (auch in Bezug auf Nanopartikelmaterial und Größe) verwendet, welches einen Vergleich und eine allgemeine Aussage zu deren Einfluss erschwert. Diese Unterschiede zeigen sich auch in den Ergebnissen der Studien. Während einige Studien eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei Verwendung von Surfactanten beschreiben, zeigen andere Studien den gegenteiligen Effekt. Die Studien zu Kupfer- Nanofluiden haben, bis auf die Studie von Liu *et al.* [125], Surfactanten zur Stabilisierung verwendet. Jedoch lag die verwendete Konzentration der Surfactanten in den meisten Fällen oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration, wodurch sich die Mizellen untereinander vernetzen. Der hohe β_φ Wert für Kupfer kann möglicherweise aus einem Dispersionsstadium mit Perkolationen bzw. Vernetzungen anstelle von fein dispergierter Partikel herrühren. Durch die Verwendung hoher Konzentrationen an Surfactanten bilden sich verschiedene Strukturen wie sphärische Aggregate, zylindrische Mizellen oder Netzwerk-artige Strukturen, welche gleichzeitig die Viskosität der Dispersion erhöhen. Demnach führt die Verwendung hoher Surfactant-Konzentrationen zwar zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, dieses ist für eine Anwendung von Nanofluiden eher ungeeignet.

Die Analyse verwendet lineare Regressionen, um den Einfluss der Parameter Konzentration, Temperatur und spezifischer Oberfläche einzuschätzen. Diese Art der Analyse schließt die Untersuchung von kombinierten Effekten aus, z.B. ob die Effekte der Oberfläche (Partikelgröße) von der Konzentration abhängig sind. Gleichzeitig ist die Quantität und Qualität der Daten nicht ausreichend, um signifikante Aussagen zu treffen, welche nicht-lineare Terme wie $\beta_{\varphi,s} \varphi S^*$ einschließt. Die in den Vorarbeiten durchgeführte Kreuzanalyse der Daten zeigte keine signifikanten Korrelationen gefunden. Einflüsse wie das Altern oder die Stabilität der Dispersion, welches beides einen Einfluss auf das Dispersionsstadium hat, wurden in der Analyse nicht betrachtet. Dieses liegt an der Tatsache, dass diese Parameter selten in Studien beschrieben wurden. Desgleichen konnte die Abhängigkeit der effektiven Viskosität auf die Parameter Konzentration, Temperatur und Nanopartikelgröße nicht analysiert werden.

Die Viskosität des Fluids ist eine wichtige Eigenschaft in Bezug auf Anwendungen im Wärmetransfer. Komplexe Strukturen, wie Agglomerate der Partikel oder Perkolationen erhöhen die Viskosität um ein vielfaches. Bouguerra *et al.* [50] zeigte für Aluminiumoxid Nanofluide, dass eine homogene Verteilung der Partikel hinsichtlich der Anwendung im Wärmetransfer zu präferieren ist. Ergebnisse von Molekular Dynamischen Studien zeigten ebenfalls, dass die Agglomeration von Nanopartikeln einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat, aber gleichzeitig die Viskosität erhöht. Tahmooressi *et al.* [155] haben gezeigt, dass bei hohen Konzentrationen von Nanopartikeln ($\varphi = 0.1$) die Agglomeration von Nanopartikeln in kleinere Cluster effektiver für die Wärmeleitfähigkeit seien als die homogene Verteilung oder Perkolationen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Messergebnissen von Bouguerra *et al.* [50] überein, welcher höhere Wärmeleitfähigkeiten für Perkolationen also für dispergierte Partikel gemessen hat. Daraus lässt sich schließen, dass die simultane Messung von Wärmeleitfähigkeit und Viskosität, und dazu die direkte Messung über das Dispersionsstadium, wertvoll für die Charakterisierung der Nanofluide ist. Dabei könnten die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Hydrations-schicht hilfreich sein [71, 156].

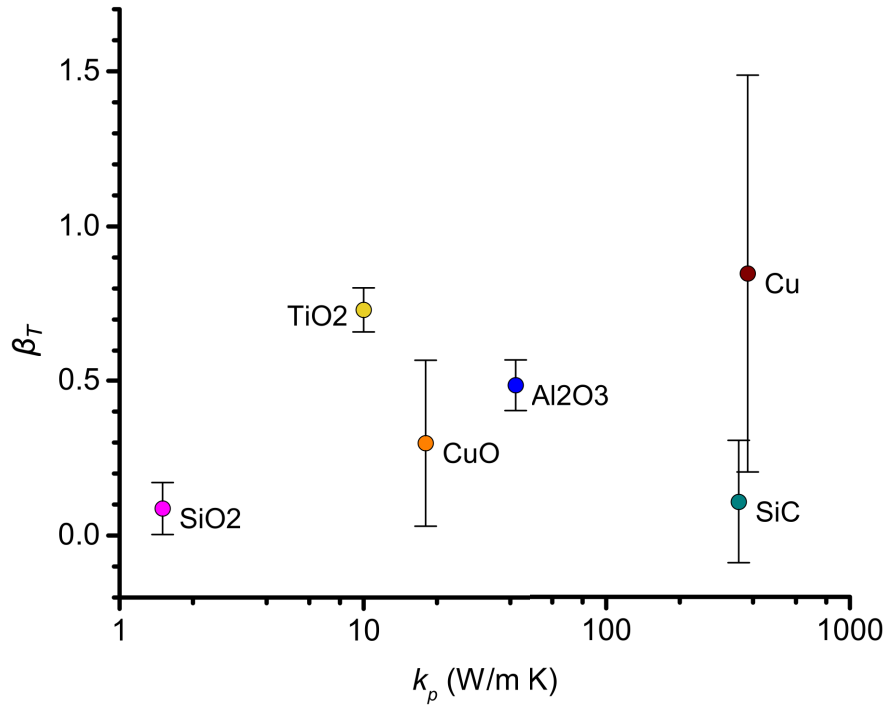
Regression mit festgesetztem Intercept

Zum Vergleich wurden die Daten auch mit festgesetztem Intercept von $\beta_0 = 1$ analysiert. Die Ergebnisse der Regressionen sind in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben. Die Ergebnisse der verschiedenen Materialien auf die Koeffizienten $\beta_\varphi, \beta_T, \beta_S$ sind in folgender Abbildung 4.14 dargestellt. Die Ergebnisse für Siliciumdioxid Nanofluide ändern sich nicht signifikant. Für die anderen Materialien bedingt das festsetzen von $\beta_0 = 1$ ein Ansteigen der Koeffizienten $\beta_\varphi, \beta_T, \beta_S$. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass der Wert $\beta_0 > 1$ in den ursprünglichen Regressionen ist. Demnach, je höher der Wert von β_0 in den linearen Regressionen ist, umso höher ist auch der Anstieg der anderen Koeffizienten, wenn $\beta_0 = 1$ fix ist. Bei den Materialien Siliciumcarbid, Kupferoxid und Kupfer ändert sich der Koeffizient β_S vom negativen Bereich in den positiven Bereich. Dementsprechend kann in diesen Fällen keine Aussage über den Einfluss der Partikelgröße getätigt werden. Sowohl in der linearen, als auch in den Regression mit $\beta_0 = 1$ zeigen die 95%-Konfidenzintervalle für den Größenkoeffizienten β_S die große Streuung in den Daten bezüglich Partikelgrößeneffekten an. Allgemein kann gesagt werden, dass ein festsetzen von $\beta_0 = 1$ die Ergebnisse der Analyse qualitativ nicht ändern. Es bestärkt eher die Vermutungen und Einschätzungen um die Datenqualität.

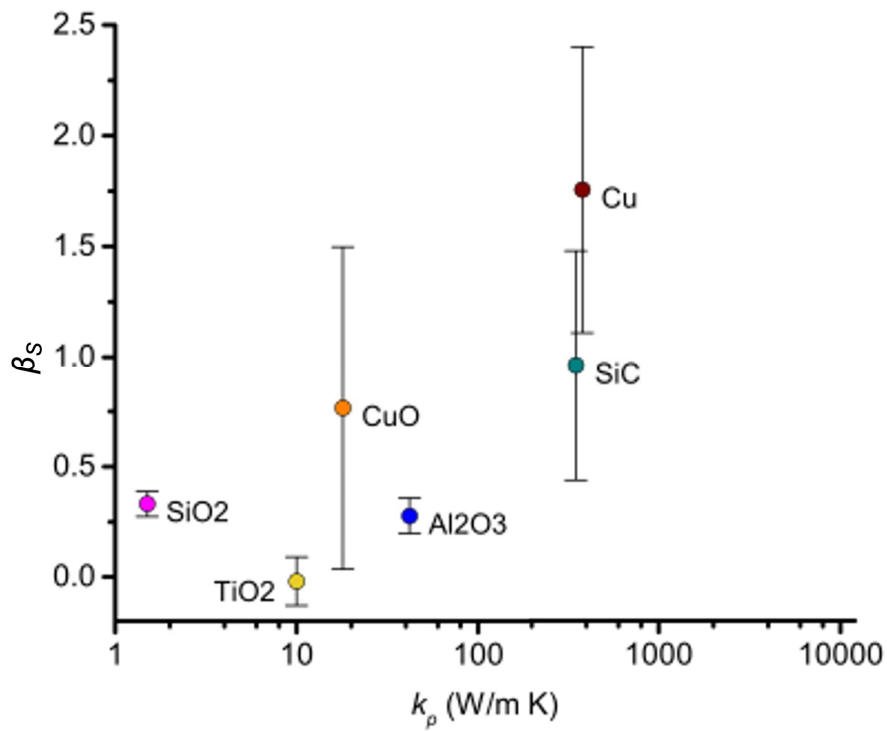


(a) Abhängigkeit von der Konzentration β_φ

Abbildung 4.14: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_i mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der Regression mit ($\beta_0 = 1$).



(b) Abhängigkeit von der Temperatur β_T



(c) Abhängigkeit von der Oberfläche β_S

Abbildung 4.14: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_i mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der Regression mit ($\beta_0 = 1$).

Begrenzung der Konzentration

Die Randbedingungen für Maxwell's EMT setzen kleine Konzentrationen voraus, sodass wir in einer weiteren separaten Analyse alle Daten ausgeschlossen haben, welche eine Konzentration größer als $\varphi > 2\%$ besitzen. Die Änderung an den Koeffizienten β_φ sind in Abb. 4.15 als rote Diamanten dargestellt. Für den Fall von Siliciumdioxid hat sich an den Ergebnissen der Analyse erneut nichts geändert. Dieses gilt auch für die Ergebnisse von Siliciumcarbid (wenngleich mit großen Fehlerbereichen) und Kupfer Nanofluide. Im Falle von Kupferoxid, Titandioxid und Aluminiumoxid lässt sich ein gesteigerter Wert von β_φ erkennen, welches für eine (relativ) gesteigerte Leistung bei niedrigeren Konzentrationen spricht. Aluminiumoxid entspricht nun den Berechnungen von Maxwell, während Titandioxid und Kupferoxid die Grenze überschreiten. Zusammenfassend lässt sich folgern, dass hohe Konzentrationen die (relative) Leistung der Nanofluide hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit mindern, höchstwahrscheinlich ausgelöst durch Agglomerationseffekte.

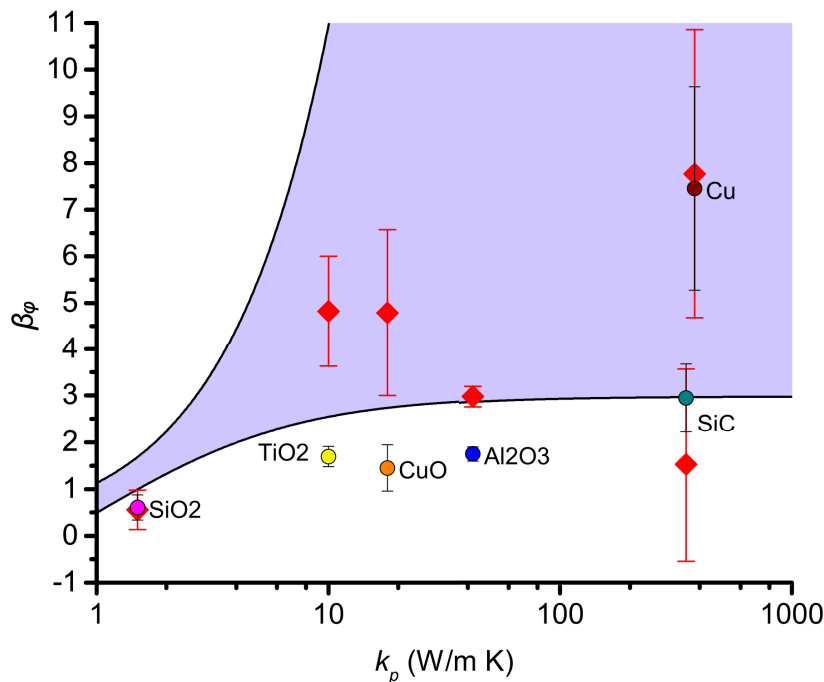


Abbildung 4.15: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_φ mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der lin. Regression. Die roten Diamanten (inklusive der 95% Fehlerbalken) zeigen die Änderung in Parameter β_φ mit $\varphi \leq 0.02$ an. Die linearisierten HS-Grenzen sind als schwarze Linie dargestellt. Die untere Grenze ist beschrieben durch die lin. Maxwell Gleichung 2.20, die obere HS-Grenze wurde durch Linearisierung der rechten Gleichungshälfte aus Gleichung 2.19 berechnet.

4.6 Zusammenfassung

Die Analyse der Wasser-basierten Nanofluide hat gezeigt, dass die experimentell gemessene Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden nahezu linear mit der Konzentration ansteigt. Im Rahmen der statistischen Unsicherheit lässt sich diese Näherung mit Maxwells EMT für alle Materialien beschreiben. Eine mögliche Ausnahme bilden die Kupfer Nanofluide, wobei mehr experimentelle Daten notwendig sind, um deren Verhalten in Bezug auf Surfactanten ausgiebig zu charakterisieren. Der Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit kann ebenfalls für alle Materialien als linear angesehen werden, sofern die Daten einen ausreichend großen Temperaturbereich abgedeckt haben. Letztlich konnte nur in Siliciumdioxid Nanofluiden ein statistisch signifikanter Partikelgrößeneffekt gefunden werden, wodurch diesem Material besonderes Interesse zukommt. Es konnte gezeigt werden, dass mit sinkender Nanopartikelgröße (bei konstanter Konzentration) die Wärmeleitfähigkeit zunimmt. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Siliciumdioxid als Material im Vergleich zu anderen Nanofluiden, ist deren Leistung jedoch geringer, welches auch durch den niedrigen Wert von β_φ zu sehen ist.

Kapitel 5

Ethylenglykol-basierte Nanofluide

Zur Vergleichbarkeit unserer Statistik der Wasser-basierten Nanofluide, wurde eine Datenbank aus experimentellen Studien erstellt, auf Basis des zweithäufigsten Fluids Ethylenglykol. Wie im Kapitel 4, wird zunächst die Datenlage der Datenbank beschrieben. Die gesammelten Daten werden vergleichend mit linearer Regression und im Vergleich unter Festsetzen des Intercept analysiert. Anschließend wurden einzelne Materialien analysiert, bevor der Einfluss der Parameter Konzentration, Temperatur und Größe diskutiert wird.

5.1 Datenlage

Die Datenbank umfasst $N = 1167$ Datenpunkte aus 59 Studien und 18 verschiedenen Materialien. In Anlehnung an das vorherige Kapitel wurden erneut auch Materialien separat betrachtet, welche eine ausreichende Datenanzahl von mindestens 50 Datenpunkten aus 4 verschiedenen Studien aufweisen.

Diese vier unabhängig analysierten Materialien sind die folgenden, auf welche in den einzelnen Kapiteln 5.3.2–5.3.5 individuell eingegangen wird:

- Aluminiumoxid Al_2O_3 ($N = 292$) [11, 14, 25, 36, 89, 100, 103, 114, 157–166]
- Titandioxid TiO_2 ($N = 105$) [159, 162, 166–171]
- Carbon-Nanotubes CNT ($N = 76$) [172–177]
- Kupferoxid CuO ($N = 61$) [11, 14, 25, 114, 166, 175, 178–180]

Die weiteren Materialien, für die nicht genügend Datenpunkte bzw. Publikationen ermittelt werden konnten, sind (in alphabetischer Reihenfolge):

- Aluminium Al ($N = 30$) [114, 162, 166, 181]
- Aluminiumnitrid AlN ($N = 19$) [182, 183]
- Bornitrid BN ($N = 32$) [184, 185]
- Cobaltoxid Co_3O_4 ($N = 15$) [186]
- Eisen(II,III)oxid Fe_3O_4 ($N = 80$) [39, 187]
- Graphen G ($N = 12$) [188, 189]
- Kupfer Cu ($N = 36$) [25, 114, 190]

- Magnesiumoxid MgO ($N = 143$) [191–193]
- Nanodiamant ND ($N = 8$) [128, 194]
- Silber Ag ($N = 101$) [128, 195–197]
- Siliciumcarbid SiC ($N = 8$) [137]
- Siliciumdioxid SiO_2 ($N = 47$) [127, 128, 166, 179, 198, 199]
- Zinkoxid ZnO ($N = 93$) [200, 201]
- Zinnoxid SnO_2 ($N = 9$) [166, 202]

Die Datenbereiche des gesamten Datensatzes sind in folgender Abbildung 5.1 in Form von Boxplott-Diagrammen dargestellt. Dabei wurden die Datenbereiche für die Parameter Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur und Nanopartikelgröße aufgetragen. Die Box beschreibt den Bereich des unteren Quartils (25%) bis zum oberen Quartil (75%), die schwarze Linie in der Mitte entspricht dem Median \tilde{x} .

Der Boxplott der Wärmeleitfähigkeit zeigt eine schmale Box, und dementsprechend einen schmalen Wertebereich der Werte mit einem Median bei $\tilde{x} = 1.11$. Die Whisker reichen von 0.8 – 1.4, mit Ausreißern zwischen 0.6 – 2.6. Diese Verteilung der Werte gibt eine klare Tendenz zum Potential der Nanofluide mit Erhöhungen der Wärmeleitfähigkeit um wenige Prozent. Die verwendeten Konzentrationen liegen in einem Bereich von bis zu 4% und einem Median von $\tilde{x} = 2\%$. Dennoch zeigt der obere Whisker einen Bereich bis ca. 8% an, mit Ausreißern bis zu 13%. In Bezug an die Anwendbarkeit wäre nur die Hälfte der Studiendaten geeignet als Nanofluid. Der Boxplott zur Verteilung der verwendeten Temperaturen besitzt ein Median bei $\tilde{x} = 303$ K und zeigt, dass ein großer Teil der Daten im Bereich zwischen 293 – 300 K aufgenommen wurden. Die Whisker beschreiben ein Bereich zwischen 273 – 363 K. Die Größe der Nanopartikel bleibt knapp unter 100 nm, wobei die meisten Daten zwischen 10 – 40 nm liegen. Oberhalb von 100 nm, welches theoretisch keine Nanopartikel mehr beschreibt, liegen Ausreißer. Der Median liegt bei $\tilde{x} = 33$ nm.

5.2 Gesamter Datensatz

Lineare Regression

Die Ergebnisse der statistischen Analyse aller Datenpunkte aus den EG-Studien sind in Tabelle 5.1 sowie in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Intercept der Gleichung, welcher auch die Streuung der Daten angibt, liegt bei $\beta_0 = 1.03$. Der korrigierte Regressionskoeffizient zeigt ebenfalls mit einem Wert von $R^2 = 0.30$ an, dass die Werte eine Streuung aufweisen. Den größten Einfluss hat die Konzentration mit einem β^* -Wert von $\beta_\varphi^* = 0.55$ und dem dazugehörigen Koeffizienten von $\beta_\varphi = 3.46$. Der Korrelationskoeffizient β_φ liegt samt seines 95%-Konfidenzintervalls nahe an dem theoretisch errechneten Wert von Maxwell und ist damit vereinbar. Die anderen beiden Parameter, nämlich die Temperatur und die Oberfläche, zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit.

Die grafische Darstellung der statistischen Regression zeigt, dass die einzeln analysierten Materialien nahezu im $\pm 10\%$ um den Idealwert zu finden sind. Gleichzeitig - wie bereits im Boxplott der Wärmeleitfähigkeit zu erkennen - liegen die meisten Werte grob zwischen 1.05 – 1.2. In

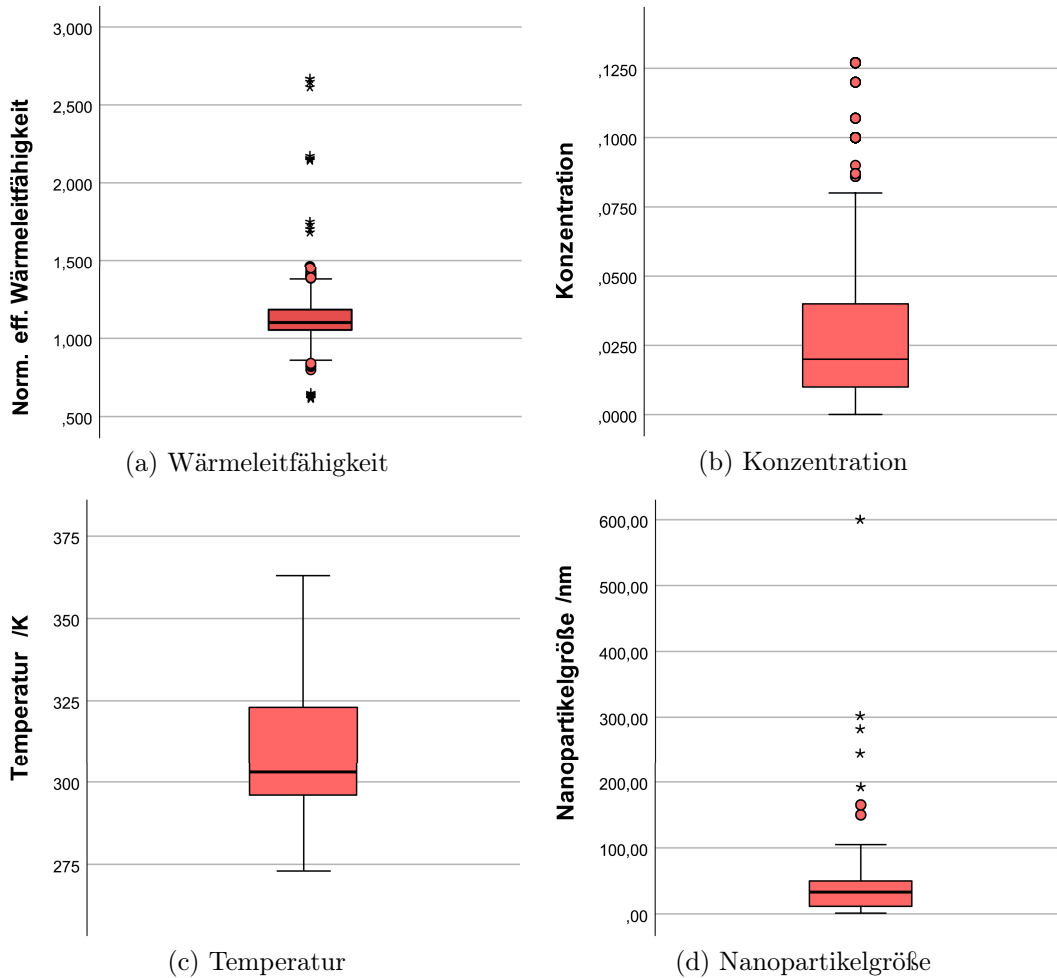


Abbildung 5.1: Datenlage der Studien zu Ethylenglykol in Abhängigkeit der Parameter Wärmeleitfähigkeit (in W/mK), Konzentration, Temperatur (in K) und Nanopartikelgröße (in nm)

den weiteren Materialien, als rote Kreise zusammengefasst und abgebildet, finden sich einige Ausreißer unter- und oberhalb der Idealen.

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Regression mit wurde zum Vergleich mit den Ergebnissen der linearen Regression erstellt, wobei der Intercept $\beta_0 = 1$ festgesetzt ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Diese weichen kaum von den Ergebnissen der linearen Regression ab. Die Werte der Koeffizienten $\beta_\varphi, \beta_T, \beta_S$ liegen leicht höher als die der linearen Regression, welches als Kompensation des gesunkenen Intercepts zu betrachten ist.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der linearen Regression mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
1167	0.550	0.302	0.300	0.134	8.990
95% Intervall					
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.027	0.008		1.011	1.042
β_φ	3.461	0.156	0.552	3.155	3.767
β_T	0.227	0.069	0.081	0.091	0.363
β_S	0.046	0.040	0.028	- 0.033	0.126

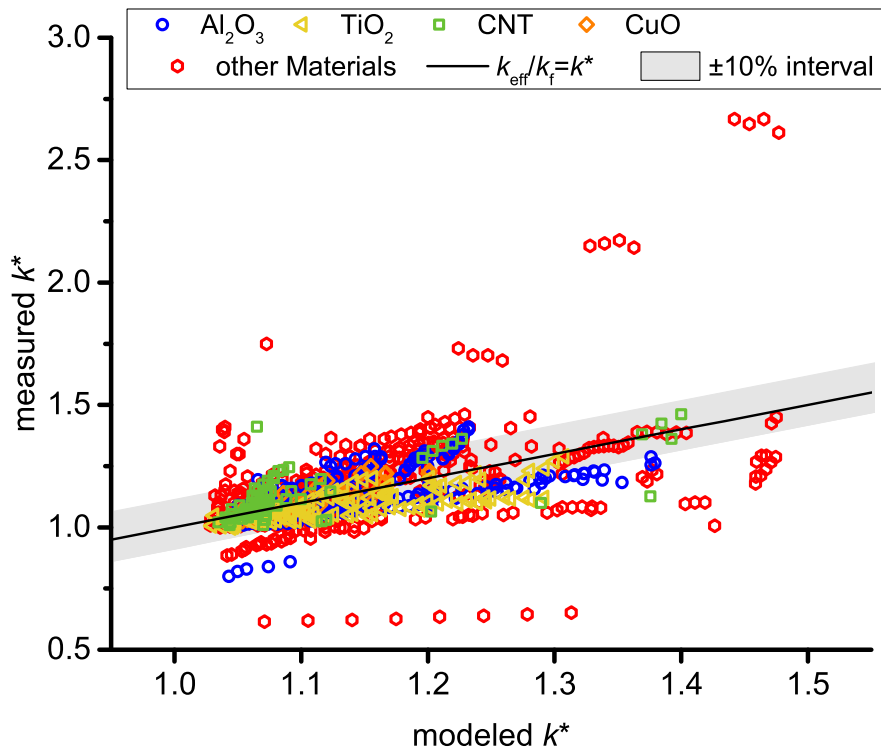


Abbildung 5.2: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für alle Datenpunkte. Das Modell ist $k^* = 1.03 + 3.46 \varphi + 0.23 T^* + 0.05 S^*$ ($R^2 = 0.30$, $N = 1167$).

5.3 Einzelne Materialien

Aus den untersuchten Studien ergeben sich vier Materialien, die einzeln untersucht wurden. Dieses geschieht auf der Grundlage, dass mindestens 4 verschiedene Publikationen und eine Datenpunktzahl von mindestens 50 vorhanden ist, um die statistische Signifikanz zu gewähr-

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Regression $\beta_0 = 1$ mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.295	20.962		29.750	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	3.791	0.122	3.551	4.030
β_T	0.348	0.060	0.231	0.465
β_S	0.111	0.036	0.041	0.181

leisten. In diesem Fall sind es die Materialien Aluminiumoxid, Titanoxid, Carbon- Nanotubes, und Kupferoxid. Die Ergebnisse der einzelnen Statistiken werden in den folgenden Sektionen 5.3.2–5.3.5 erläutert.

5.3.1 Datenlage Materialien

Die deskriptiven Statistiken der Daten sind in Form von Boxplott-Diagrammen in Abbildung 5.3 angegeben. Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit ist erkennbar, dass der Median für Aluminiumoxid, CNT und Titandioxid ungefähr gleich sind, während der von Kupferoxid leicht niedriger liegt. Der untere Whisker ist in allen Materialien auf gleicher Höhe, die oberen Whisker reichen bei Aluminiumoxid und CNT bis 1.35 mit Ausreißern nach oben in beiden Fällen. Bei Kupferoxid und Titandioxid reichen die oberen Whisker bis 1.25, bei Titandioxid sind ebenfalls Ausreißer nach oben vorhanden. Im Falle von Aluminiumoxid sind auch untere Ausreißer vorhanden. Die eingesetzten Konzentrationen der Nanofluide streuen auseinander. Der Wertebereich für Aluminiumoxid geht von 0.01 – 0.08 mit einem Median bei $\tilde{x} = 0.02$ und Ausreißern oberhalb. Die Konzentrationen für Carbon-Nanotubes sind geringer mit einem oberen Whisker bei 0.025 und einem Median bei $\tilde{x} = 0.005$. Die Verteilung der Kupferoxid Konzentrationen reichen von 0.005 – 0.05 mit einem Median bei $\tilde{x} = 0.01$. Generell sieht man, dass die Hälfte der Datenpunkte in einem kleinen Konzentrationsbereich liegen. Die Verteilung der Titandioxid Konzentration ist breiter verteilt mit einem oberen Whisker bei 0.07 und einem Median von $\tilde{x} = 0.03$.

Die Verteilung der Temperaturen unter den Materialien unterscheidet sich kaum. es werden Bereiche zwischen 270 – 350 K abgebildet mit einem Median von $\tilde{x} = 303$ K bei allen Materialien. Die Größen der Nanopartikel unterscheiden sich erneut voneinander. Die breiteste Verteilung besitzt Aluminiumoxid, welches bis zu 80 nm geht. Der Median liegt bei $\tilde{x} = 10$ nm. Die Verteilung der Carbon-Nanotubes ist stark begrenzt und liegt mit wenigen Ausreißern komplett unter 20 nm. Die Variation der Nanopartikelgröße in Kupferoxid ist gleichfalls begrenzt. Hier liegt der Datenbereich mit oberen und unteren Ausreißern zwischen 20 – 40 nm. Die Verteilung der Titandioxid Partikelgrößen ist erneut breiter und reicht von 10 – 43 nm mit einem Median bei $\tilde{x} = 25$ nm.

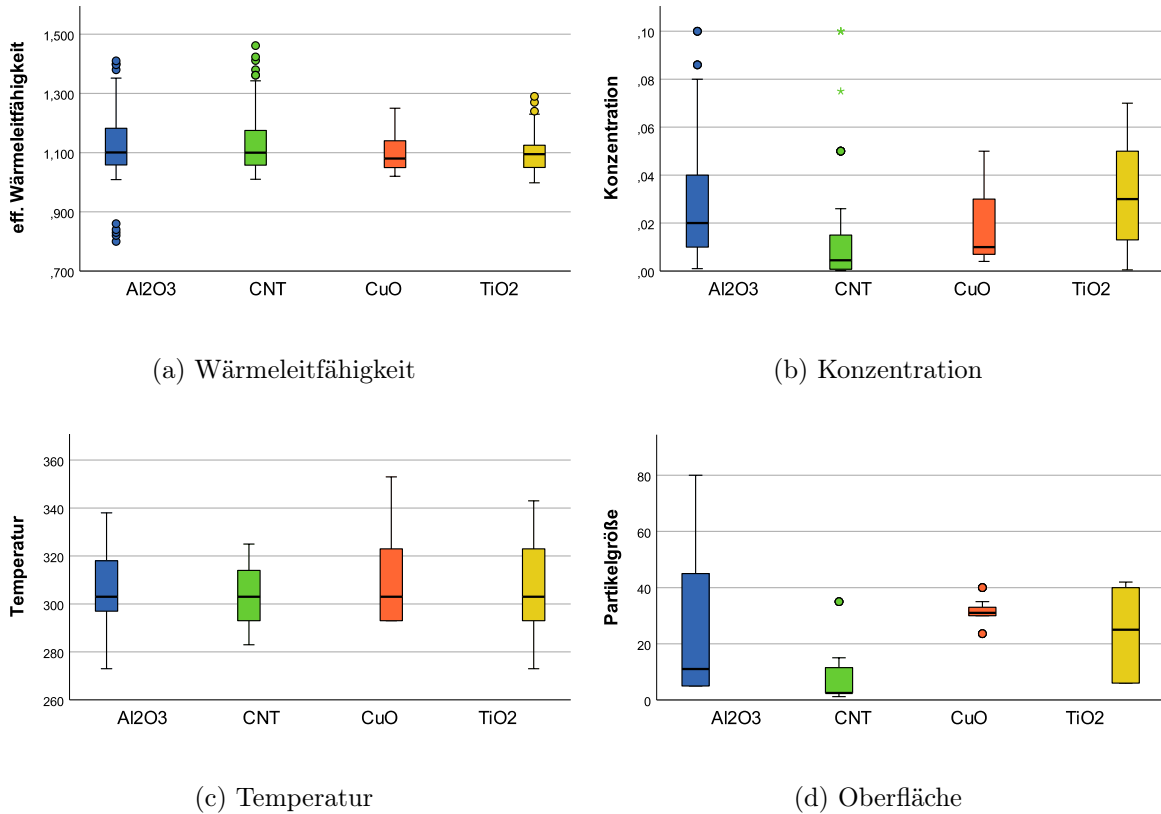


Abbildung 5.3: Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen in EG

5.3.2 Aluminiumoxid

Lineare Regression

Die Analysen der einzelnen Materialien unterteilen sich in die statistische Analyse mittels linearer Regression, analog wie in den Analysen mit allen Datenpunkten, und den Regressionen, bei denen der Koeffizient $\beta_0 = 1$ festgesetzt wurde. Die Ergebnisse der linearen Regression ist in Tabelle 5.3 und in Abbildung 5.4 dargestellt.

Die statistische Analyse zeigt einen signifikanten Einfluss der Konzentration mit einem Koeffizienten von $\beta_\varphi = 3.10$ und $\beta_\varphi^* = 0.70$. Während der Einfluss der Temperatur insignifikant ist ($\beta_T^* = 0.04$, $\beta_T = 0.09$), ist ein signifikanter Einfluss der Oberfläche zu erkennen ($\beta_S^* = 0.36$, $\beta_S = 0.45$). Dieser beschreibt die steigende Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Nanopartikelgröße bzw. mit steigender Oberfläche der Nanopartikel. Dennoch ist auch in diesen Daten eine gewisse Streuung zu erkennen, gemessen an den korrigierten Regressionskoeffizienten $R^2 = 0.54$ und den Intercept $\beta_0 = 0.99$, obgleich dieser unter 1 liegt.

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Änderungen der Regression, wenn der Parameter Intercept β_0 nicht freigegeben, sondern auf $\beta_0 = 1$ festgesetzt wird, ist in der folgenden Tabelle 5.4 beschrieben. Die Anpassung mit

Tabelle 5.3: Ergebnisse der linearen Regression für Al_2O_3 mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
292	0.738	0.545	0.540	0.065	1.482
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	0.987	0.009		0.969	1.006
β_φ	3.104	0.179	0.698	2.752	3.456
β_T	0.092	0.093	0.040	-0.091	0.276
β_S	0.450	0.052	0.355	0.348	0.258

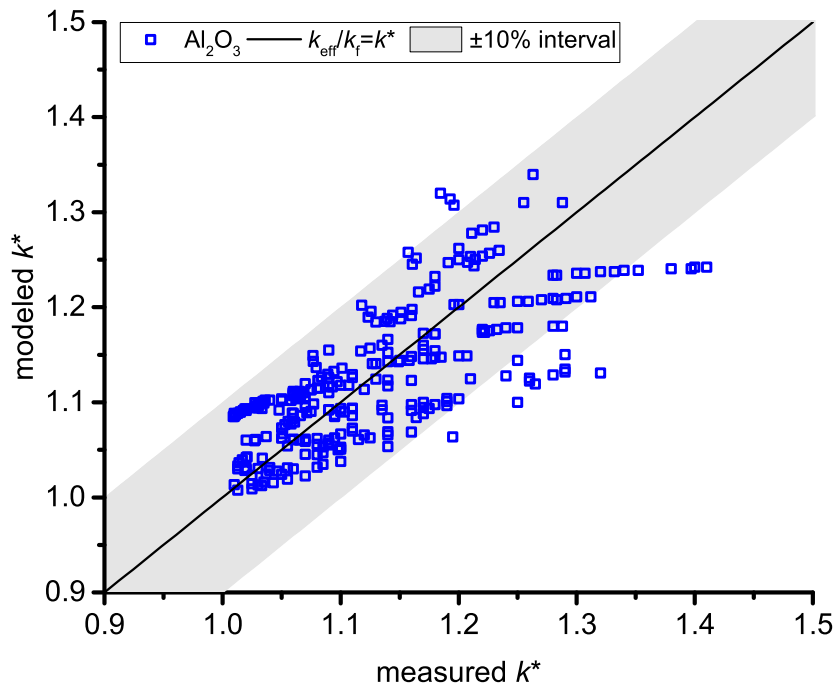


Abbildung 5.4: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für Al_2O_3 . Das Modell ist $k^* = 0.99 + 3.10 \varphi + 0.09 T^* + 0.45 S^*$ ($R^2 = 0.54, N = 292$).

der Regression sinkt auf $R^2 = 0.49$. Aus dem Grund, dass der Intercept zuvor kleiner eins war, sinkt nun der Konzentrationskoeffizient auf $\beta_\varphi = 1.99$. Auch der Koeffizient von der Oberfläche wird kleiner und liegt bei $\beta_S = 0.28$. Einzig der Koeffizient der Temperatur, welcher zuvor bereits sehr klein war, steigt in dieser Regression auf $\beta_T = 0.49$.

5.3.3 Titandioxid

Lineare Regression

Die Ergebnisse zu Titandioxid sind in der Tabelle 5.5 und Abbildung 5.5 dargestellt. Auffällig in der Abbildung ist die geringe Streuung, da alle Datenpunkte nahezu im $\pm 10\%$ Intervall liegen. Dieses spiegelt sich auch in dem Intercept von $\beta_0 = 1.00$ wieder. Der Einfluss der Konzentration ist dominierend mit Ergebnissen von $\beta_\varphi = 2.24$ ($\beta_\varphi^* = 0.71$). Wie bei Aluminiumoxid auch, ist nur der Einfluss der Oberfläche signifikant. Die Regression zeigt mit $\beta_S = 0.37$ und $\beta_S^* = 0.35$ einen signifikanten Einfluss zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Nanopartikelgröße.

Ausschluss von Studien

Die lineare Regression des vorherigen Abschnittes wurde unter Ausschluss bestimmter Studien modelliert. Die Studien von Rubasingh *et al.* [201] und Leena *et al.* [171] haben die Regression signifikant verändert. Dieses wurde für alle einzelnen Studien überprüft, und sofern eine signifikante Veränderung auftrat, wurde die Studie verworfen. Ein Vergleich der Ergebnisse, ohne Ausschluss der genannten Studien, ist in Tabelle 5.6 zu sehen.

Die Ergebnisse der Regression inklusive der Studien von Rubasingh [201] und Leena [171] zeigen Veränderungen in allen Variablen. Der Intercept, die Konzentration und die Temperatur steigen, während die Variable für die Oberfläche in den negativen Bereich sinkt. Auffallend ist vor allem die Konzentration, wessen Wert sich verdoppelt. Die β^* -Werte, die den Einfluss der Variablen auf die Regression beschreiben, verändern sich hingegen nicht. Der Ausschluss der Studien lässt vermuten, dass die Stabilität und das Agglomerationsverhalten dieser Daten deutlich abweichend von den übrigen Studien ist. Die Konzentrationsvariable steigt auf $\beta_\varphi = 4.423$ und gleichzeitig steigt die Oberflächenvariable auf $\beta_S = -0.851$, welches eine steigende Wärmeleitfähigkeit mit steigender Partikelgröße beschreibt. Dieses spricht für Perkolationen innerhalb der Dispersion. Da Perkolationen für die Anwendung hinderlich sind, ist der Ausschluss der Studien gerechtfertigt.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für Al_2O_3 mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.486	1.082		2.107	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	1.988	0.072	1.845	2.130
β_T	0.485	0.042	0.403	0.568
β_S	0.276	0.041	0.196	0.356

Tabelle 5.5: Ergebnisse der linearen Regression für TiO_2 mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
105	0.835	0.697	0.688	0.034	0.275
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	0.998	0.008		0.984	1.013
β_φ	2.236	0.176	0.711	1.887	2.584
β_T	0.011	0.053	0.011	-0.094	0.115
β_S	0.366	0.058	0.348	0.250	0.481

Tabelle 5.6: Ergebnisse der linearen Regression für TiO_2 (Ausschluss Rubasingh und Leena) mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten R^2, R_k^2 , der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R^2	R_k^2	Standardfehler		
105	0.4526	0.4428	0.1444		
			95% Intervall		
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.079	0.024		1.031	1.127
β_φ	4.423	0.481	0.711	4.474	5.374
β_T	0.547	0.152	0.016	0.247	0.848
β_S	-0.851	0.211	0.349	-1.267	-0.434

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Regression mit festgesetztem Intercept ist in Tabelle 5.7 dargestellt. Da bei der linearen Regression der Intercept ebenfalls bei nahezu $\beta_0 = 1$ liegt, unterscheiden die Ergebnisse der beiden Regressionen lediglich in der zweiten Nachkommastelle.

5.3.4 Carbon-Nanotubes

Lineare Regression

Die Ergebnisse der Studien mit Carbon-Nanotubes sind in der Tabelle 5.8 und der Abbildung 5.6 erfasst. Besonders in Abbildung 5.6 wird die große Streuung der Datenpunkte deutlich. Dies zeigt sich ebenfalls in den Zahlen mit einem korrigierten Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.50$ und einem Intercept von $\beta_0 = 1.06$. Obgleich der großen Streuung, ist die Konzentration der einflussreichste Parameter mit Werten von $\beta_\varphi = 2.85$ und $\beta_\varphi^* = 0.71$. Der Temperaturkoeffizient

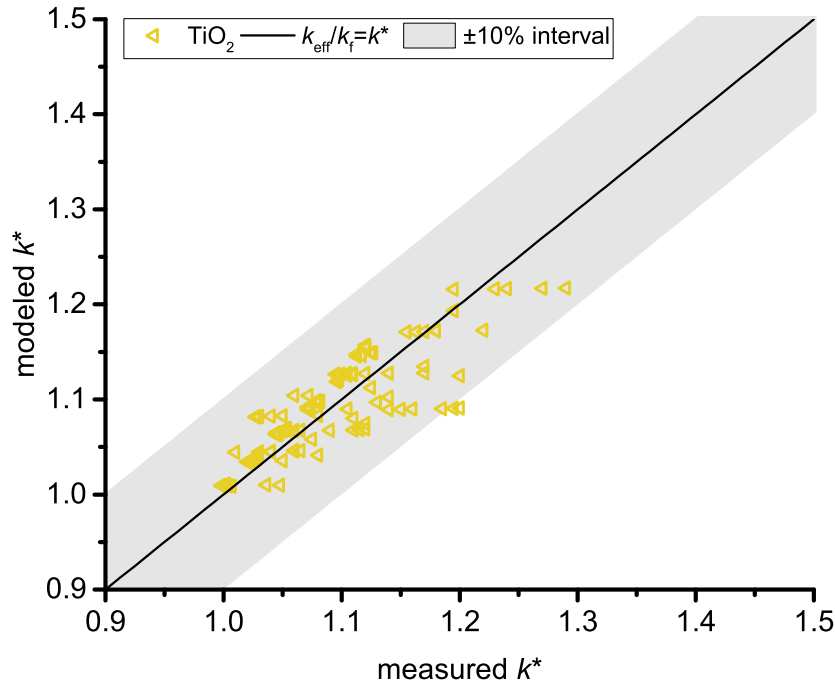


Abbildung 5.5: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für TiO_2 . Das Modell ist $k^* = 1.00 + 2.24 \varphi + 0.01 T^* + 0.37 S^*$ ($R^2 = 0.69$, $N = 105$).

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für TiO_2 mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.697	0.120		0.394	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	2.213	0.137	1.940	2.486
β_T	0.008	0.051	-0.093	0.109
β_S	0.360	0.051	0.259	0.460

ist im Gegensatz zu den vorherigen Materialien mit signifikanten Einfluss. Die große Streuung wird erneut in den Konfidenzintervallen der Koeffizienten für Konzentration und Temperatur ersichtlich. Lediglich der Größenkoeffizient ist insignifikant. Unter Beachtung der Größenverteilung, wie in Abbildung 5.3 dargestellt, ist die Variation sehr gering, welches zu insignifikanten Ergebnissen führt.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der linearen Regression für CNT mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
76	0.721	0.521	0.501	0.077	0.46
95% Intervall					
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.056	0.020		1.016	1.097
β_φ	2.845	0.373	0.717	2.102	3.587
β_T	0.706	0.206	0.284	0.295	1.117
β_S	0.013	0.046	0.028	-0.077	0.104

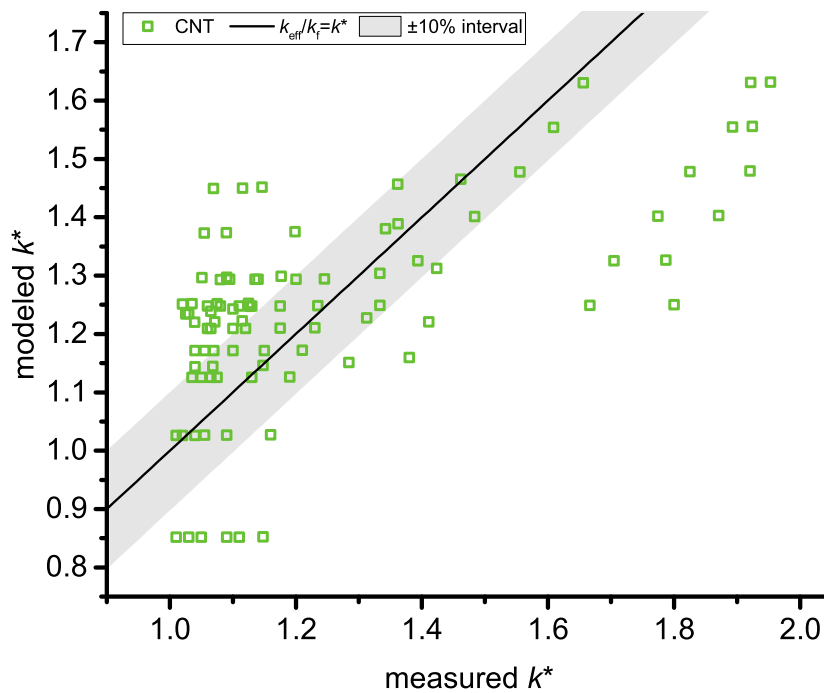


Abbildung 5.6: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für CNT. Das Modell ist $k^* = 1.06 + 2.85 \varphi + 0.70 T^* + 0.01 S^*$ ($R^2 = 0.50, N = 76$).

Ausschluss von Studien

Die in der linearen Regression dargestellten Ergebnisse sind unter Ausschluss der Studie von Amiri *et al.* [172] berechnet. Dieser Ausschluss kam zustande, da die besagte Studie die Ergebnisse der Regression veränderte, wie in Tabelle 5.9 gezeigt. Ein Ausschluss wurde für alle Studien separat geprüft, einen Einfluss auf die Ergebnisse hatte jedoch nur die Studie [172].

Wie in den Ergebnissen der Tabelle 5.9 gezeigt, sind die Veränderungen in allen Variablen

Tabelle 5.9: Ergebnisse der linearen Regression für *CNT* mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten R^2 , R_k^2 , der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R^2	R_k^2	Standardfehler		
94	0.4123	0.3927	0.2077		
			95% Intervall		
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	1.267	0.047		1.174	1.360
β_φ	0.164	0.948	0.015	-1.719	2.048
β_T	2.236	0.439	0.420	1.363	3.109
β_S	-0.544	0.103	-0.460	-0.750	-0.339

zu erkennen. Die Streuung, erkennbar am Intercept der Regression, nimmt stark zu. Gleiches geschieht mit der Variablen für die Temperatur, welche nun in der Größenordnung der Konzentrationsvariablen liegt. Die Konzentration sinkt hierbei stark ab. Die Variable für die Oberfläche, welche vorher gegen Null tendierte, sinkt nun in den negativen Wertebereich. Die β^* Koeffizienten beschreiben einen ähnlich großen Einfluss von Temperatur und Oberfläche, während der Einfluss der Konzentration gering und insignifikant ist.

Die experimentellen Daten von Amiri *et al.* [172] haben einen Einfluss auf die Regression der Carbon-Nanotubes. Zum einen lässt sich vermuten, dass durch die geringe Variation der Konzentration und Größe der Studiendaten (vgl. Abbildung 5.3) die Regression negativ beeinflusst wurde. Zum anderen erhöhen die Daten der Studie [172] die Streuung in dem Maße, als dass die Konzentration nicht mehr die einflussreichste Variable ist, sondern sogar als insignifikant berechnet wurde. Ein Ausschluss der Studie zeigt hingegen erneut den Einfluss der Konzentration und der anderen Variablen in vergleichbarer Größenordnung mit den anderen Materialien, welches den Ausschluss rechtfertigt.

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Regression mit $\beta_0 = 1$ ist in Tabelle 5.10 veranschaulicht. Der Korrelationskoeffizient liegt erneut unter dem der linearen Regression. Die Werte der Koeffizienten für Konzentration und Temperatur steigen, weiterhin mit großen Fehlerbereichen. Der Koeffizient der Größe steigt ebenfalls, liegt aber noch weiterhin in einem geringen Bereich mit kleinerem Fehlerbereich.

5.3.5 Kupferoxid

Lineare Regression

Das letzte separat analysierte Material ist Kupferoxid. Die Ergebnisse der linearen Regression sind in Tabelle 5.11 und Abbildung 5.7 dargestellt. Ähnlich wie bei Titandioxid ist die Streuung der Datenpunkte bei Kupferoxid sehr gering. Die Datenpunkte in Abbildung 5.7 liegen allesamt im $\pm 10\%$ Intervall. Der Regressionskoeffizient besitzt von den vier Materialien den

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für *CNT* mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.469	0.467		0.880	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	3.497	0.302	2.895	4.098
β_T	0.914	0.200	0.515	1.313
β_S	0.108	0.032	0.045	0.171

höchsten Wert mit $R^2 = 0.80$, der Intercept liegt erneut fast ideal bei $\beta_0 = 0.99$. Der Konzentrationseinfluss ist sehr stark und signifikant mit $\beta_\varphi^* = 0.94$. Auch der entsprechende Wert des Koeffizienten liegt deutlich höher als bei den anderen Materialien mit $\beta_\varphi = 4.57$. Im Vergleich hierzu ist der Einfluss der Temperatur gering, wenn auch signifikant, mit $\beta_T = 0.16$ ($\beta_T^* = 0.15$). Einzig der Einfluss der Größe ist insignifikant. Diese ist erneut auf die fehlende Variation der Nanopartikelgrößen zurückzuführen (vgl. Abb 5.3).

Tabelle 5.11: Ergebnisse der linearen Regression für *CuO* mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten (R, R^2, R_k^2), Residuenquadratsumme, der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R	R^2	R_k^2	Standardfehler	Quadratsumme
61	0.899	0.808	0.798	0.028	0.182
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	0.994	0.033		0.928	1.060
β_φ	4.574	0.301	0.938	3.972	5.177
β_T	0.157	0.066	0.147	0.025	0.288
β_S	0.579	0.985	0.034	-1.394	2.552

Ausschluss von Studien

Die lineare Regression zu den Studien von Kupferoxid wurde unter Ausschluss der Studien von Karthikeyan *et al.* [180] und Kazemi *et al.* [166] berechnet. Die Ergebnisse der linearen Regression inklusive dieser Studien ist in Tabelle 5.12 angegeben.

Die lineare Regression mit Ausschluss der Studien besitzt einen Intercept mit marginaler Streuung, einem hohen Wert für die Variable der Konzentration und einer insignifikanten Variable für die Partikeloberfläche. Sofern nun die Studien [166, 180] ausgeschlossen wurden, sinkt der Intercept weiter ab auf $\beta_0 = 0.89$. Die Variable für die Konzentration und Temperatur bleiben

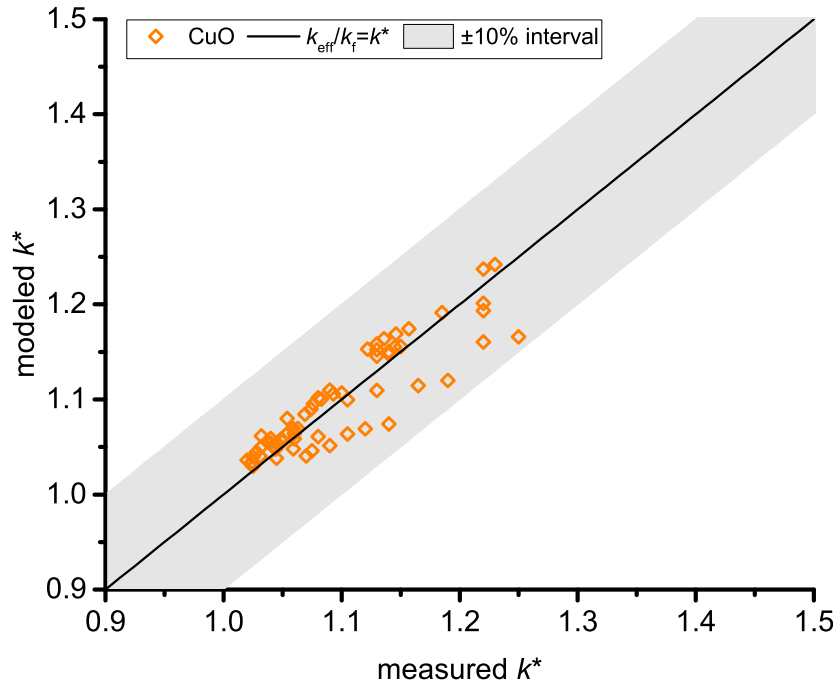


Abbildung 5.7: Experimentell gemessene versus modellierte normalisierte thermische Leitfähigkeit (k^*) für CuO. Das Modell ist $k^* = 0.99 + 4.57 \varphi + 0.16 T^* + 0.58 S^*$ ($R^2 = 0.80$, $N = 61$).

Tabelle 5.12: Ergebnisse der linearen Regression für *CuO* mit Anzahl (N), Korrelationskoeffizienten R^2 , R_k^2 , der einzelnen Koeffizienten (β_i) inklusive β^* -Werte und 95% Intervall.

N	R^2		R_k^2	Standardfehler	
71	0.7953		0.7862	0.0488	
				95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	β^*	untere Grenze	obere Grenze
β_0	0.898	0.019		0.859	0.936
β_φ	4.748	0.514	0.574	3.723	5.775
β_T	0.182	0.115	0.098	-0.048	0.413
β_S	3.427	0.234	0.927	2.960	3.893

nahezu unverändert, jedoch steigt die Variable der Oberfläche in den signifikanten Bereich auf $\beta_S = 3.427$. Der Einfluss der Variablen in den β^* -Werten ändert sich von $\beta_\varphi = 0.938$ in der Regression mit Ausschluss auf $\beta_\varphi = 0.574$ und $\beta_S = 0.927$ in der Regression aller Studien. Es zeigt sich also, dass die eingeschlossenen Studien die Partikelgröße und somit die lineare Regression signifikant beeinflussen.

Vergleichbar mit der Studienlage bei den Carbon-Nanotubes, ist die Partikelgrößenverteilung der CuO-Nanopartikel sehr gering, wie in dem Boxplott in Abbildung 5.3 dargestellt. Die aus-

geschlossenen Studien beinhalten Daten für kleine Nanopartikel der Größe $d = 8$ nm und zusätzlich sehr hohen Leitfähigkeiten von $k = 1.54$. Diese Daten beeinflussen die Regression wie oben beschrieben. Zum einen ist es denkbar, dass aufgrund von Perkolationen sehr hohe Leitfähigkeiten gemessen wurden. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass es sich bei diesen Wärmeleitfähigkeiten um Messfehler handelt. Demnach ist der Ausschluss dieser Studien gerechtfertigt.

Regression mit festgesetztem Intercept

Die Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ sind in Tabelle 5.13 aufgeführt. Diese unterscheiden sich kaum von den Ergebnissen der linearen Regression, da sich die Intercepts ebenfalls nur minimal unterscheiden. Der Koeffizient der Größe sinkt leicht, bleibt aber insignifikant.

Tabelle 5.13: Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für *CuO* mit Korrelationskoeffizienten (R^2), der einzelnen Koeffizienten (β_i) und dem 95% Intervall.

R^2	Residuenquadratsumme		korr. Gesamtwert	
0.808	0.043		0.226	
			95% Intervall	
	Koeffizient	Fehler	untere Grenze	obere Grenze
β_φ	4.561	0.290	3.981	5.142
β_T	0.155	0.064	0.026	0.284
β_S	0.400	0.238	-0.076	0.876

5.4 Einfluss verschiedener (Mess-)Parameter

5.4.1 Konzentration

Die Ergebnisse der einzelnen Materialien aus den Unterkapiteln 5.3.2 - 5.3.5 für die Parameter Konzentration, Temperatur und Nanopartikelgröße wurden analog zu den Ergebnissen der Wasser-basierten Nanofluide in Abhängigkeit der materialspezifischen Wärmeleitfähigkeit aufgetragen. Für die Konzentration ist dieses in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Ergebnisse des Koeffizienten β_φ ist in abhängig der Wärmeleitfähigkeiten der Materialien dargestellt, die 95%-Konfidenzintervalle ergeben den Fehlerbereich. Zur Einordnung der Ergebnisse in die Theorie sind die Grenzen von Hashin-Shtrikman in der linearisierten Form dargestellt. Der Bereich zwischen den beiden Grenzen wurde violett markiert.

Aluminiumoxid und Carbon-Nanotubes liegen mit ihren Fehlerbereichen in dem von Maxwell beschriebenen Bereich (untere Grenze von Hashin-Shtrikman), obgleich der Fehlerbereich der Carbon-Nanotubes offensichtlich größer ausfällt. Der Konzentrationskoeffizient von Titandioxid liegt knapp unter der Maxwell-Grenze. Sofern aber nur die Konzentrationen von $\varphi \leq 2.5\%$ betrachtet werden, so steigt der Koeffizient und liegt, wie Aluminiumoxid und CNT auch, im

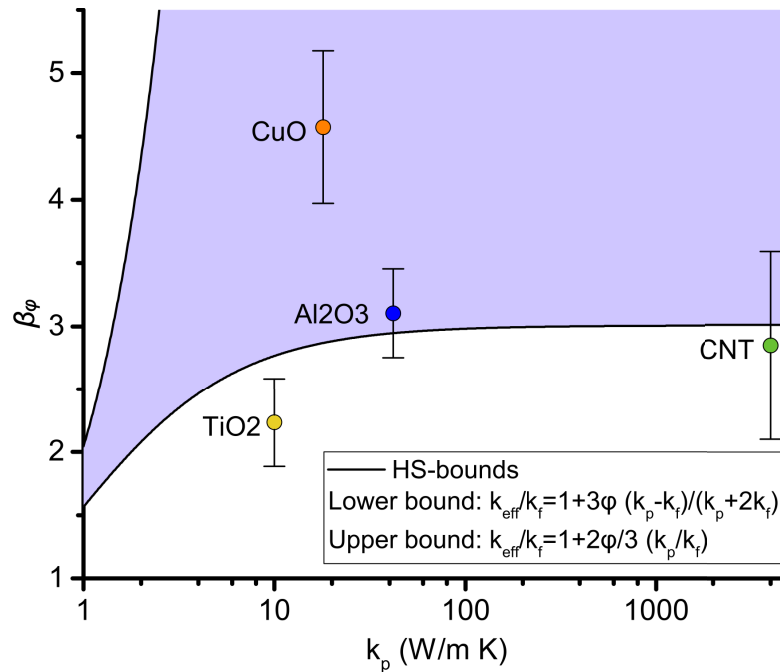


Abbildung 5.8: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_φ mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der lin. Regression. Die linearisierten HS-Grenzen sind als schwarze Linie dargestellt. Die untere Grenze ist beschrieben durch die lin. Maxwell Gleichung 2.20, die obere HS-Grenze wurde durch Linearisierung der rechten Gleichungshälfte aus Gleichung 2.19 berechnet.

Bereich von Maxwell. Lediglich der Koeffizient der Kupferoxid-Nanofluide übersteigt diesen Bereich und liegt mit $\beta_0 = 0.99$ in einem Bereich, welcher für erhöhte Dispersionen spricht. Der Fehlerbereich des Koeffizienten für CuO ist wie bei CNT recht groß.

5.4.2 Temperatur

Der Vergleich der Temperatur Koeffizienten der einzelnen Materialien ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Die Werte für Titandioxid, Aluminiumoxid und Kupferoxid unterscheiden sich nur minimal. Ein signifikanter Unterschied machen die Fehlerbereiche aus. Wie in den Fällen von Titandioxid und Aluminiumoxid zu sehen, gehen die Fehlerbereiche bis in den negativen Bereich, während der von Kupferoxid im positiven bleibt. Dies ist ein Anzeichen für die Insignifikanz von Aluminiumoxid und Titandioxid. Der Temperaturkoeffizient von CNT hebt sich deutlich von den anderen Materialien ab. Auch in diesem Fall geht dies mit einem großen Fehlerbereich einher.

5.4.3 Partikelgröße

Eine besondere Aufmerksamkeit kommt der Vergleich der Koeffizienten für die Partikelgrößen zu, welche in Abbildung 5.10 dargestellt ist. Der Fehlerbereich der Carbon-Nanotubes ist, im

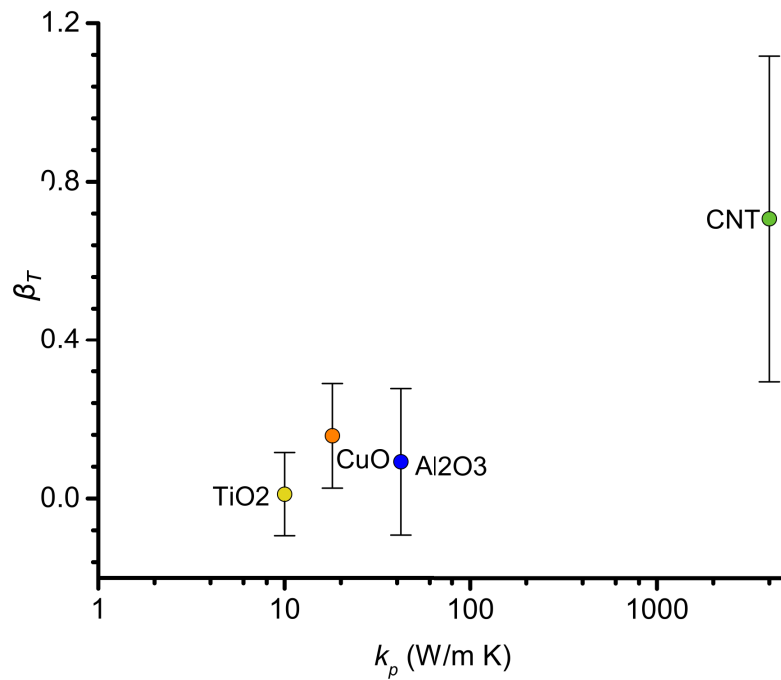


Abbildung 5.9: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_T mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der lin. Regression.

Vergleich zu den anderen Koeffizienten, sehr gering und insignifikant. Auffällig ist der sehr große Fehlerbereich der CuO-Nanofluide, welcher ebenfalls insignifikant ist. Dieses kann auf die geringe Variation hinsichtlich der Partikelgrößen zurückgeführt werden (vgl. Abb. 5.3. Für Titandioxid und Aluminiumoxid konnten signifikante Koeffizienten ermittelt werden, welche einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Nanopartikelgröße beschreiben.

5.5 Diskussion

Die Ergebnisse der statistischen Analyse von Ethylenglykol-basierten Nanofluiden hat, wie bereits bei den Wasser-basierten Nanofluiden, gezeigt, dass die Streuung innerhalb der Studien groß ist. Die Regressionskoeffizienten und die Intercepts, sowie die dazugehörigen Darstellungen der verschiedenen Materialien, zeigen das Ausmaß der Streuungen. Gleichzeitig gibt es in bestimmten Bereichen, wie zum Beispiel bei den Nanopartikelgrößen von Kupferoxid, wenig Variation, sodass auch hier die Statistik negativ beeinflusst wird.

Im direkten Vergleich mit Maxwell's EMT zeigt sich, dass die Nanofluide der einzeln analysierten Materialien durch diesen theoretischen Ansatz beschrieben werden können. Der größte Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit kann der Konzentration zugeordnet werden. Im Fall von Aluminiumoxid, Titandioxid und Carbon-Nanotubes liegen die Ergebnisse der Koeffizienten nahe bei denen von Maxwell's Grenzbereich. Die Werte von Kupferoxid liegen über den von Maxwell, können aber durch Hashin-Shtrikman Grenzen beschrieben werden. Für Aluminiumoxid und Titandioxid sind die Temperaturkoeffizienten insignifikant, die Größenkoeffizienten signifikant. In beiden Fällen wird eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Nano-

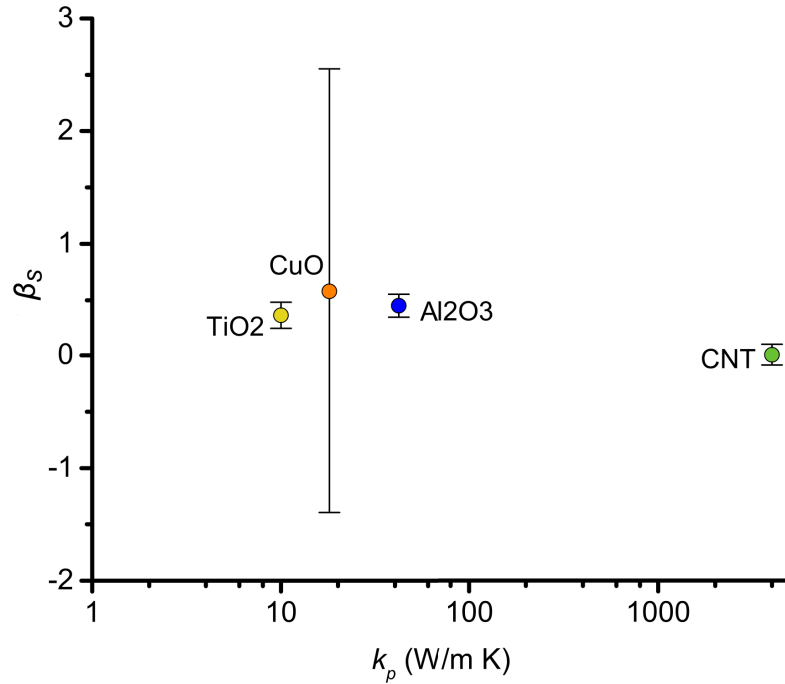


Abbildung 5.10: Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_S mit dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen (Fehlerbalken) der lin. Regression.

partikelgröße sichtbar.

Bei den CNT-Nanofluiden wurde ein insignifikanter Größeneinfluss mit kleinem Fehlerbereich gemessen. Dies ist auf die Größenverteilung der Carbon-Nanotubes zurückzuführen, welche nur in einer Dimension im Nanobereich liegen müssen. Diese ist häufig der Durchmesser der Röhren, welcher bei wenigen Nanometern liegt [203]. Aufgrund der Form ist eine Agglomeration in Form von Netzwerken häufig gut möglich, welches mit steigender Temperatur zunimmt. Dieses ist auch in dem Temperaturkoeffizienten zu erkennen, welcher deutlich höher als der anderen Materialien liegt. Gleichzeitig kommt bei CNT-Nanofluiden ein weiterer Faktor zu tragen. Die Verwendung von Surfactanten sorgt dafür, dass die Röhren besser dispergiert sind. Dieses kann jedoch nicht nur mit einer Erhöhung, sondern auch mit einer Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit einhergehen, welches ein weiterer Grund für die großen Fehlerbereiche dieses Materials sind.

Die Ergebnisse von Kupferoxid weisen Unterschiede zu den anderen Materialien auf. Zum einen ist dies der insignifikante Größeneinfluss, welcher jedoch mit einem sehr großen Fehlerbereich einhergeht im Gegensatz zu den Carbon-Nanotubes. Der Einfluss der Temperatur ist zwar signifikant, aber hat einen kleinen Einfluss im Gegensatz zur Konzentration ($\beta_T^* = 0.15$; $\beta_\varphi^* = 0.94$). Andererseits ist der Koeffizient der Konzentration nicht mehr im Bereich von Maxwell, sondern liegt darüber hinaus. Dieses spricht wahrscheinlich für eine Agglomeration der Partikel in der Dispersion, welche dadurch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit ergeben. Kupferoxid Nanopartikel sind anfällig für Agglomerationen und schwierig zu stabilisieren [204]. Oft werden Surfactanten verwendet, welches in den Studien der Datenbanken nicht der Fall war. Jedoch ist dieses ohne die Messung der Verteilung nicht endgültig belegbar.

5.6 Zusammenfassung

Die statistische Analyse von Ethylenglykol-basierten Nanofluiden hat gezeigt, dass diese mit Maxwell's effektiver Medium Theorie beschrieben werden können. Die Analyse mit allen Datenpunkten und die der einzelnen Materialien zeigten allesamt eine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit mit der Konzentration an erster Stelle. Im Fall von Kupferoxid und Carbon-Nanotubes sind die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten und dazu ermittelten Koeffizienten unter Annahme von Agglomerationseffekten miteinander vereinbar. Bei Titandioxid und Aluminiumoxid konnte eine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit mit der Nanopartikelgröße ermittelt werden.

Allgemein ist auch in dieser Studie die Lage der Daten ein großer Kritikpunkt. Neben mangelnden Messungen ist auch die Durchführung der verschiedenen Messungen hinreichend unbefriedigend, welches in der Streuung der Daten endet. Eine vollständige Charakterisierung ist unabdingbar, um den Einfluss der verschiedenen Messparameter auf die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen.

Kapitel 6

Kombinierte Analyse

Die Daten der Datenbanken aus Kapitel 4 und 5 wurden in diesem Kapitel mit Hilfe von linear gemischten Modellen untersucht. Hierbei werden weitere, zufällige, Effekte in die lineare Regression eingesetzt, die anhand einer zufälligen Stichprobe auf Signifikanz überprüft wird. Zunächst wird das marginale Modell beschrieben und mit den Ergebnissen der linearen Regression aus den vorherigen Kapiteln verglichen. Anschließend werden die Einflüsse des Materials, der Surfactanten und des Zeta-Potentials dargestellt und diskutiert.

6.1 Datenlage

Die Analysen in R wurden mit den Daten der Studien zu Wasser- und Ethylenglykol-basierten Nanofluiden durchgeführt, wobei eine einzelne Studie [201] wegen großer Abweichungen aus den Daten ausgeklammert wurden. Die kombinierte Datenbank enthielt $N = 2781$ Datenpunkte aus 121 Studien. Neben den bereits bekannten Variablen Wärmeleitfähigkeit k_{eff} , Konzentration φ , Temperatur T , Nanopartikelgröße d , und Oberfläche S wurde die Datenbank um folgende kategorialen Variablen erweitert:

- Material
- Surfactant

Die Analysen der Materialien in diesem Kapitel erlauben Aussagen zur Vergleichbarkeit der einzelnen Materialien, welche in den separierten Analysen der Wasser- bzw. Ethylenglykol-Nanofluiden nicht in der Tiefe möglich war. Das Zeta-Potential ist ein Maß über die Stabilität der Dispersion. Bei den Variablen Surfactant und Zeta-Potential wurde eine Dummy Variable eingeführt, welche die Anwesenheit von Surfactanten bzw. Messung des Zeta Potentials mit 1 und die Abwesenheit mit 0 kennzeichnet. Die deskriptive Statistik in Tabelle 6.1 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der nominalen Parameter getrennt für Wasser- und Ethylenglykol-basierte Nanofluiden. Die Datenlage der Studien sind bereits in den Graphiken der jeweiligen Kapitel Abb. 4.1 im Kapitel 4 und Abb. 5.1 in Kapitel 5 dargestellt. Die Tabelle 6.1 zeigt die Werte noch einmal im direkten Vergleich. Hierbei ist erkenntlich, dass die gemessene maximale Wärmeleitfähigkeit für Ethylenglykol deutlich höher liegt als die von Wasser Nanofluiden. Gleichzeitig sind die verwendeten Konzentrationen ebenfalls höher bei EG als bei H₂O. Die Temperaturen unterscheiden sich im Mittelwert nur um wenige Kelvin, während die Nanopartikelgrößen in Wasser im Mittel nahezu doppelt so groß sind mit $\bar{d}_{H_2O} = 81$ nm und $\bar{d}_{EG} = 45$ nm. Die gemessenen Zeta-Potentiale nähern sich einander an, wobei das Minimum von H₂O mit $\zeta = 17$ mV deutlich

unter dem Grenzwert für stabile Dispersionen liegt.

Tabelle 6.1: Deskriptive Statistik für Wasser und Ethylenglykol Nanofluidе der Variablen Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur, Größe, und Zeta-Potential unter Angabe des Minimum, Mittelwert, Maximum und 1. - 3. Quartil.

H2O	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]	ζ [mV]
Minimum	0.59	0.000	277	0.34	17
1. Quartil	1.02	0.000	298	15	31.5
Median	1.06	0.002	303	30	40.5
Mittelwert	1.08	0.010	307	81.3	40.3
3. Quartil	1.12	0.010	313	73	48.6
Maximum	1.48	0.180	358	600	75
EG	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]	ζ [mV]
Minimum	0.61	0.000	273	1.20	30
1. Quartil	1.05	0.008	293	12	40
Median	1.10	0.020	303	33	48.4
Mittelwert	1.14	0.026	308	45.19	46.8
3. Quartil	1.18	0.039	318	60	57.4
Maximum	2.67	0.127	363	600	69.6

6.2 Marginales Modell

In den vorherigen Kapiteln hat sich gezeigt, dass die Analysen mit linearen Regressionen anwendbar für die Nanofluid-Daten sind. Die Variablen Konzentration, Temperatur und Oberfläche haben, je nach Material, einen signifikanten Einfluss auf die Daten. Mit Hilfe multihierarchialer Modellierungen (linear gemischtes Modell LMM) soll nun untersucht werden, ob es weitere Faktoren, also Material, Surfactanten und Zeta-Potential, gibt, die einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit besitzen. Es wird bei den Variablen zwischen festen und zufälligen Effekten unterschieden. Die festen Effekte sind die Konzentration φ , Temperatur T und die Oberfläche der Nanopartikel S . Die zufälligen Effekte sind hier die Surfactanten, das Zeta-Potential und die Publikation auf Basis einer ID. Die Untersuchung der potentiellen Faktoren auf ihren Einfluss erfolgt auf Basis des Step-Up-Prinzips [86]. Hierbei wird ein marginales Modell als Ausgangspunkt gewählt. Als marginales Modell wird ein solches beschrieben, welches die minimale Anzahl an notwendigen Faktoren beinhaltet. Für das marginale Modell ergibt sich, in Anlehnung an Gleichung 3.16,

$$k_{eff} = \beta_0 + \beta_\varphi \varphi + \beta_T T + \beta_S S + (1 | u_{ID}). \quad (6.1)$$

Hierbei bezeichnet der Faktor 1 den Einfluss auf die Steigung und u_{ID} den Einfluss auf den Intercept. Somit zeigt sich die Erweiterung des in Kapitel 4 und Kapitel 5 verwendeten Modells (Gleichung 3.16) lediglich um die zufälligen Effekte bzw. im marginalen Modell um die

Gruppierung der Daten auf Basis ihrer Publikation (ID). Der Vergleich der, im folgenden als einfache lineare Regression, bezeichneten Modells und der linear gemischten Modelle ist in den Tabellen 6.2 und 6.3 zu sehen.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der linearen Regression (a) und des linear gemischten Modells (marginales Modell, b) für Wasser-basierte Nanofluide. Angegeben sind die zufälligen und fixen Effekte mit Schätzwert, Standardfehler (s.e.), t -Test und p -Werten, sowie die (marginale und konditionale) Residuenquadratsumme.

(a) einfache lineare Regression

Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.031	0.003	339	< .001
φ	1.812	0.097	18.8	< .001
T	0.506	0.039	12.8	< .001
S	0.092	0.006	16.4	< .001
$R^2 = 28.90\%$; $\varepsilon = 0.078$				

(b) linear gemischtes Modell

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.004	0.063		
Residual ε	0.003	0.053		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.024	0.008	128	< .001
φ	2.306	0.109	21.2	< .001
T	0.599	0.032	18.6	< .001
S	0.107	0.011	9.4	< .001
$R_m^2 = 35.27\%$; $R_c^2 = 72.71\%$				

Der Vergleich zwischen der einfachen linearen Regression und dem linear gemischten Modell zeigt sowohl für Wasser- als auch Ethylenglykol-basierte Nanofluide eine Reduktion des residuellen Fehlers von $\varepsilon = 0.078$ zu $\varepsilon = 0.003$ für Wasser und $\varepsilon = 0.140$ zu $\varepsilon = 0.006$ für Ethylenglykol. Die Residuenquadratsumme als Bestimmtheitsmaß der Korrelation, wurde in der Analyse mittels LMM in zwei Werte aufgeteilt. Die marginale Residuenquadratsumme R_m^2 bestimmt die Werte auf Basis der fixen Effekte. Die konditionale Residuenquadratsumme R_c^2 inkludiert darüber hinaus noch die zufälligen Effekte. Für beide Fluide sind die konditionalen Residuenquadrate mit $R_c^2 = 72\%$ (H2O) und $R_c^2 = 83\%$ höher als die marginalen Residuenquadrate $R_m^2 = 35\%$ (H2O) und $R_m^2 = 25\%$ (EG) und höher als die Bestimmtheitsmaße der einfachen linearen Regression $R^2 = 29\%$ (H2O) und $R^2 = 25\%$ (EG). Dieses zeigt die Verbesserung der Regression unter der Verwendung von linear gemischten Modellen und der Gruppierung über die

Tabelle 6.3: Ergebnisse der linearen Regression (a) und des linear gemischten Modells (marginales Modell, b) für Ethylenglykol-basierte Nanofluidе. Angegeben sind die zufälligen und fixen Effekte mit Schätzwert, Standardfehler (s.e.), t -Test und p -Werten, sowie die (marginale und konditionale) Residuenquadratsumme.

(a) einfache lineare Regression

Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.038	0.008	123	< .001
φ	3.291	0.169	19.5	< .001
T	0.128	0.079	1.6	
S	0.055	0.043	1.3	
$R^2 = 25.48\%$; $\varepsilon = 0.140$				

(b) linear gemischtes Modell

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.021	0.146		
Residual ε	0.006	0.078		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.012	0.022	45.6	< .001
φ	3.796	0.123	30.9	< .001
T	0.300	0.054	5.5	< .001
S	0.198	0.119	1.6	
$R_m^2 = 24.67\%$; $R_c^2 = 83.19\%$				

Publikation. Unter Verwendung des Intraclass-Correlation-Coefficient (ICC) kann der Einfluss des zufälligen Effektes auf die Regression berechnet werden. Dieser beschreibt das Verhältnis der Varianz des zufälligen Effektes an der Summe der Varianzen der zufälligen Effekte und der Reststreuung ε . Der ICC des marginalen Modells an Wasser-basierten Nanofluiden ergibt demnach, dass $ICC = 57\%$ der Residuen über den zufälligen Effekt $\hat{\sigma}_u$ beschrieben werden können

$$ICC = \frac{\hat{\sigma}_u^2}{\hat{\sigma}_u^2 + \hat{\sigma}_\varepsilon^2} = \frac{0.004}{0.004 + 0.003} = 57\%. \quad (6.2)$$

Analog dazu werden, auf Basis des ICC für Ethylenglykol, $ICC = 78\%$ der Residuen durch den zufälligen Effekt \hat{u}_{ID} beschrieben. Dieses zeigt zum einen, dass die Daten hinreichend mit dem marginalen Modell beschrieben werden können. Zum anderen zeigen die Werte der ICC s, dass die Streuung der Daten zu einem großen Teil systematischen Unterschieden über die Studien zu Grunde liegt. Darüber hinaus gibt der Intraclass-Correlation-Coefficient Auskunft über die Zuverlässigkeit der Daten innerhalb einer Gruppe bzw. in unserem Fall Studie.

Die Variation innerhalb der Studien ist mit $ICC_{H_2O} = 57\%$ in Wasser-basierten Nanofluiden höher als in Ethylenglykol-basierten mit $ICC_{EG} = 78\%$. Hierbei muss erwähnt werden, dass die Variation aufgrund der Temperatur oder verschiedener Materialien Einfluss auf den ICC nimmt und diesen Wert verzerrt. Die Gruppierung der Daten unter Verwendung von zufälligen Effekten bildet ein Maß zur Vergleichbarkeit der verschiedenen Studien. In der Regel sind für experimentelle Messungen die Verfahren innerhalb einer Studie standardisiert, jedoch nicht studienübergreifend. Das kann zu Studien-bedingten Einflüssen und Fehlern führen, welche einen unterschiedlich großen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit nehmen. Mit Hilfe von LMM sind diese Effekte quantifizierbar und können so über die zufälligen Effekte exkludiert werden. Die Studien-abhängigen Varianzen $\hat{\sigma}^2$ für Wasser-basierte (a) und Ethylenglykol-basierte (b) Nanofluide sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Es zeigt die Residuen des zufälligen Effekts \hat{u}_{ID} für die einzelnen Studien getrennt für Wasser und Ethylenglykol Nanofluide und geordnet nach der Höhe des Residuums. Die Nanofluide mit Wasser enthalten Residuen zwischen $\hat{\sigma}_{ID}^2 \in [-0.12; 0.2]$. Die Residuen der EG Nanofluide liegen zwischen $\hat{\sigma}_{ID}^2 \in [-0.25; 0.63]$, wobei das Residuum von Studie 121 mit $\hat{\sigma}_{121}^2 = 0.63$ als Ausreißer identifizierbar ist (Studie von [185]).

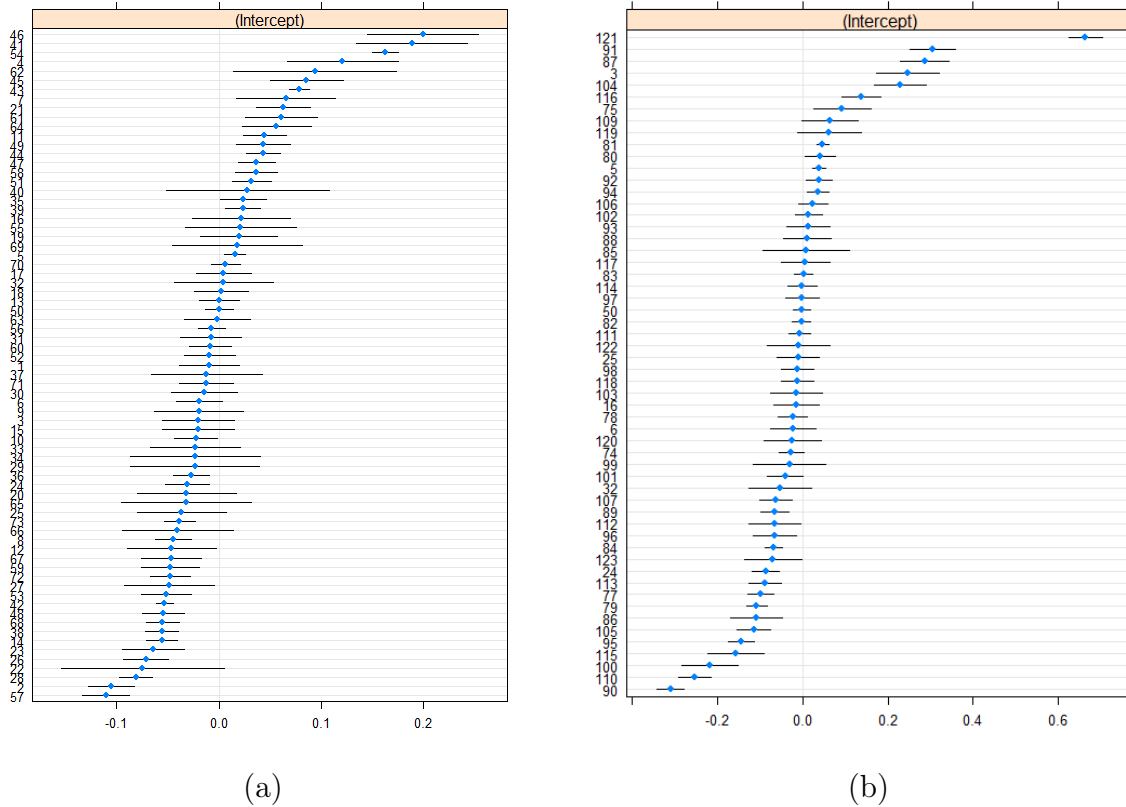


Abbildung 6.1: Varianzen des zufälligen Effektes σ_{ID}^2 für Wasser-basierte (a) und Ethylenglykol-basierte (b) Nanofluide. Die einzelne Abweichung $\hat{\sigma}^2$ der Studie ist dargestellt als blauer Punkt inkl. 95% Konfidenzintervall.

Die Schätzwerte der einfachen linearen Regression und der fixen Effekte im marginalen Modell

zeigen für Wasser-basierte Nanofluide eine Signifikanz von $p < .001$ für sämtliche Variablen. Der größte Unterschied zwischen den Modellen ist im Intercept zu sehen mit $\hat{\beta}_0 = 1.031$ für die lineare Regression und $\hat{\beta}_0 = 1.024$ für das LMM. Die Schätzwerte der Konzentration unterscheiden sich mit $\hat{\beta}_\varphi = 1.812$ für die lineare Regression und $\hat{\beta}_\varphi = 2.306$ für das marginale Modell. In den Analysen der Ethylenglykol Nanofluide sind lediglich der Intercept und die Konzentration signifikant mit $p < .001$. Die Schätzwerte für die Temperatur- und Oberflächenvariable sind insignifikant in der einfachen linearen Regression. Im marginalen Modell ist der Schätzwert der Temperatur signifikant mit $p < .001$ und der Schätzwert der Oberfläche insignifikant. Diese Insignifikanz kann an der Datenlage liegen, als dass die Variation der Daten für Temperatur und Oberfläche zu gering ist oder eine zu starke Streuung aufweist. Der Schätzwert des Intercepts der linearen Regression ist mit $\hat{\beta}_0 = 1.038$ höher als im gemischten Modell mit $\hat{\beta}_0 = 1.012$. Die Konzentration unterliegt ebenfalls Änderungen in ihren Schätzwerten mit $\hat{\beta}_\varphi = 3.291$ für die einfache lineare Regression und $\hat{\beta}_\varphi = 3.796$ im marginalen Modell. Die Verwendung von LMM zeigt, dass die Streuung der Daten zurückgeht. Im einfachen linearen Modell war der Intercept ein Maß für die Streuung der Daten. Im Vergleich mit dem marginalen Modell zeigt sich für den Intercept in Wasser- und Ethylenglykol-Nanofluiden eine Verringerung des Schätzers. Die Schätzwerte für die Konzentration liegen in Vergleich mit Maxwells effektiver Medium Theorie, wie auch in Kapitel 4 und 5 beschrieben, bei Wasser Nanofluiden unter dem Grenzwert und bei Ethylenglykol leicht über den Grenzwert von 3. Mögliche Einflüsse sind in beiden Punkten die Agglomeration von Partikeln, welche sowohl die Wärmeleitfähigkeit erhöhen, als auch erniedrigen kann [50].

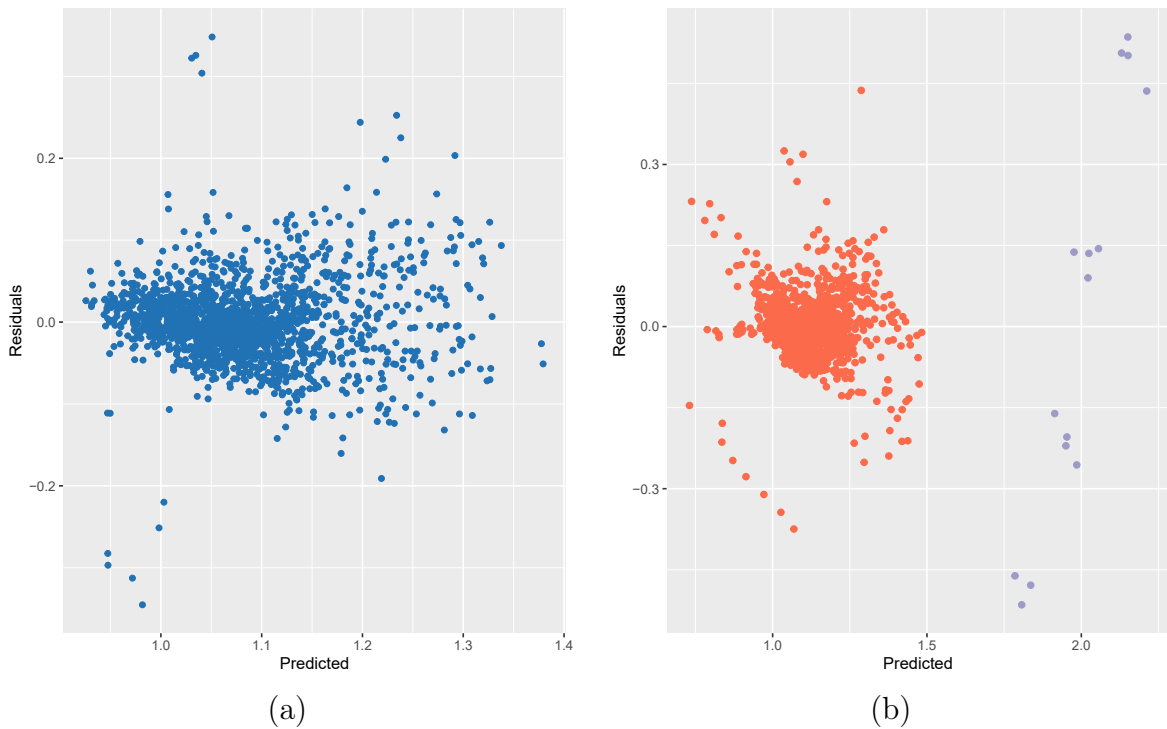


Abbildung 6.2: Residuen der Regression (Residuals) gegen die vorhergesagten Werte (Predicted) für Wasser Nanofluide (a) und Ethylenglykolnanofluide (b). Die als Ausreißer bezeichnete Studie 121 wurde anders farbig markiert.

Die Residuen der marginalen Modelle für Wasser und Ethylenglykol Nanofluide sind gegen die geschätzten Werte der Wärmeleitfähigkeit aufgetragen und in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Abbildung (a) zeigt dabei die Residuen $\hat{\sigma}^2$ für Wasser-basierte Nanofluide. Die Lage zeigt eine Verteilung zwischen Schätzern der Wärmeleitfähigkeit von $\hat{k}_{Pred} \in [0.9, 1.4]$, wobei die Residuen stetig größer werden und somit die Streuung zunimmt. Ein großer Teil der Daten liegt zwischen $\hat{k}_{Pred} \in [1.0, 1.15]$, welches auf eine durchschnittliche Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit schätzen lässt. Die Ethylenglykol-basierten Nanofluide und die Ergebnisse des marginalen Modells bezüglich der Residuen sind in Abbildung (b) gezeigt. Da die Studie 121 [185] als Ausreißer identifiziert wurde, ist diese mit einer anderen Farbe (violett) dargestellt als die anderen Studien (orange). Die Lage als Ausreißer wird hier erneut deutlich. Die Residuen der EG-Daten liegen ebenfalls gehäuft zwischen Wärmeleitfähigkeiten von $\hat{k}_{Pred} \in [0.9, 1.4]$, wobei hier der größte Teil zwischen $\hat{k}_{Pred} \in [1.0, 1.25]$, liegt. Die Residuen erhöhen sich ebenfalls mit höherer Wärmeleitfähigkeit, welches eine Zunahme der Streuung bedeutet. Aus beiden Abbildungen wird deutlich, dass die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in einem begrenzten Bereich gehäuft vorkommt, welches für gut charakterisierte Systeme und vergleichbare Messungen spricht. Die Messungen bei höheren Wärmeleitfähigkeiten erscheinen unter vermehrter Streuung, sodass in diesen Fällen mit Messungenauigkeiten, Agglomerationen in den Dispersionen und anderen fehlerhaften Einflüssen zu rechnen ist.

6.3 Einfluss des Materials

Die separaten Analysen von Nanopartikeln in Wasser (Kapitel 4) und Ethylenglykol (Kapitel 5) beinhalten Analysen zu einzelnen Materialien. Hier wurden die Daten der häufig verwendeten Materialien, mit mindestens fünf verschiedenen Publikationen, getrennt voneinander statistisch analysiert. Die Ergebnisse ähnelten dem des gesamten Datensatzes, bei welcher die lineare Korrelation zu Maxwell's effektiver Mediumtheorie über die Konzentration weiter in allen Materialien erkennbar ist. Die Daten von Kupfer in Wasser bildeten eine Ausnahme bezüglich der Partikelgröße. Der Einfluss der Oberfläche war in allen Materialien in Wasser, abgesehen von Siliciumdioxid, insignifikant. Bei Aluminiumoxid und Titandioxid in Ethylenglykol konnte ebenfalls eine signifikante Abhängigkeit der Nanopartikeloberfläche zur Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden, wobei der Einfluss von Titandioxid negativ war. Der Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit konnte nur schwach beschrieben werden. Die Materialien, welche in beiden Fluiden verwendet wurden, nämlich Aluminiumoxid, Titandioxid und Kupferoxid werden unter Verwendung des marginalen Modells untersucht. Die Daten der Materialien enthalten mindestens fünf verschiedene Publikationen und mindestens 50 Datenpunkte für jedes Fluid. Die Ergebnisse der einzelnen Materialien werden jeweils für die Fluide verglichen.

Die Ergebnisse für Aluminiumoxid in Wasser und Ethylenglykol sind in Tabelle 6.4 gezeigt. Die zufälligen Effekte zeigen einen niedrigen Effekt $\hat{u}_{ID} = 0.0010$ für den Intercept und einen im Vergleich dazu höheren residualen Fehler von $\varepsilon = 0.0013$. Dies resultiert in einem Intraclass-correlation coefficient von $ICC = 43\%$, welches zeigt das ein großer Teil der Daten unerklärt bleibt. Die fixen Effekte sind alle signifikant mit $p < .001$ für den Intercept, die Konzentration und die Temperatur und mit geringerer Signifikanz von $p < .05$ für die Oberfläche. Die Residuenquadratsumme liegen mit $R_m^2 = 59.58\%$ und $R_c^2 = 77.14\%$ relativ nah beieinander, welches auch die schwachen zufälligen Effekte zurückzuführen ist. Die Ethylenglykol Nanofluide haben im Vergleich zu den Wasser-basierten Nanofluiden, eine höhere Verlässlichkeit mit

einem ICC von $ICC = 69\%$. Hier ist der residuale Fehler zwar mit $\varepsilon = 0.0018$ höher als in Wasser-Nanofluiden, gleichzeitig ist auch der zufällige Effekt des Intercepts mit $\hat{u}_{ID} = 0.0041$ höher. Die fixen Effekte der EG Nanofluide sind alle signifikant mit $p < .001$. Der Intercept nimmt mit $\hat{\beta}_0 = 0.94$ einen niedrigen Wert an, während die Oberfläche mit $\hat{\beta}_S = 0.52$ einen vergleichsweise hohen Wert im Vergleich mit dem marginalen Modell (Tabelle 6.3) aufzeigt.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der linearen Regression für das Material Al₂O₃. Angegeben ist die Verteilung der Residuen, die zufälligen und fixen Effekte mit Schätzwert, Standardfehler, t -Test und p -Werten, sowie der marginalen und konditionalen Residuenquadratsumme.

(a) Aluminiumoxid in Wasser

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.0010	0.0320		
Residual ε	0.0013	0.0365		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.014	0.007	140	< .001
φ	2.119	0.098	21.7	< .001
T	0.3961	0.0458	8.6	< .001
S	0.1626	0.0784	2.0	< 0.05
$R_m^2 = 59.58\%$; $R_c^2 = 77.14\%$				

(b) Aluminiumoxid in Ethylenglykol

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.0041	0.0641		
Residual ε	0.0018	0.0430		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	0.9413	0.0182	51.7	< .001
φ	3.9779	0.1404	28.3	< .001
T	0.3165	0.0751	4.2	< .001
S	0.5213	0.1204	4.3	< .001
$R_m^2 = 58.38\%$; $R_c^2 = 87.10\%$				

Die einzelnen Analysen von Titandioxid-Nanofluiden in den Kapiteln 4 und 5 ergaben insignifikante Variablen, nämlich für die Oberfläche bei TiO₂-H₂O und für die Temperatur bei TiO₂-EG. In diesen Analysen mit dem marginalen Modell, siehe Tabelle 6.5, sind in beiden Fällen die Oberflächeneffekte insignifikant, während die anderen fixen Effekte signifikant ($p < .001$) sind. Die zufälligen Effekte für Titandioxid in Wasser sind niedrig mit $\hat{u}_{ID} = 0.0009$ für den Intercept

und $\varepsilon = 0.0005$ für den residualen Fehler, welches ein moderaten ICC von $ICC = 65\%$ ergibt. Das bedeutet, dass zwar über die Hälfte der Residuen geklärt werden können, es jedoch noch ein weiteren großen Anteil an ungeklärten Residuen gibt. Die Residuenquadratsummen der Korrelation ist relativ hoch ($R_m^2 = 70.94\%$ und $R_c^2 = 89.72\%$), liegt aber für konditionale und marginale Residuenquadratsumme nah beieinander. Die zufälligen Effekte für Ethylenglykol Nanofluide zeigen eine hohe Verlässlichkeit innerhalb der Gruppe mit $\hat{u}_{ID} = 0.0169$ und einem dazu vergleichsweise kleinem residualen Fehler von $\varepsilon = 0.0004$. Der ICC resultiert daraus zu $ICC = 97\%$, welches auch Einfluss auf die Residuenquadratsumme hat. Der marginale R_m^2 ist niedrig mit $R_m^2 = 16.38\%$ und der konditionale R_c^2 hoch mit $R_c^2 = 97.52\%$.

Tabelle 6.5: Ergebnisse der linearen Regression für das Material TiO2. Angegeben ist die Verteilung der Residuen, die zufälligen und fixen Effekte mit Schätzwert, Standardfehler, t -Test und p -Werten, sowie der marginalen und konditionalen Residuenquadratsumme.

(a) Titandioxid in Wasser

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.0009	0.0311		
Residual ε	0.0005	0.02298		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.0084	0.0187	53.8	< .001
φ	1.8585	0.1029	18.1	< .001
T	0.6803	0.0354	19.2	< .001
S	0.0940	0.4144	0.2	
$R_m^2 = 70.94\%$; $R_c^2 = 89.72\%$				

(b) Titandioxid in Ethylenglykol

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.0169	0.1300		
Residual ε	0.0005	0.0227		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.0826	0.0561	19.3	< .001
φ	2.7569	0.1341	20.5	< .001
T	0.1343	0.0380	3.5	< .001
S	-0.2650	0.3303	-0.8	
$R_m^2 = 16.38\%$; $R_c^2 = 97.52\%$				

Das dritte analysierte Material ist Kupferoxid. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 6.6

gezeigt. Die Wasser-basierten Nanofluidе weisen einen zufälligen Effekt von $\hat{u}_{ID} = 0.0047$ aus, welcher deutlich höher als bei den anderen Wasser-basierten Analysen ist. Der residuale Fehler liegt bei $\varepsilon = 0.0013$, welches zu einem ICC von $ICC = 78\%$ führt. Die fixen Effekte sind, bis auf die Oberfläche, signifikant mit $p < .001$. Die Analyse für Kupferoxid in Ethylenglykol zeigen einen sehr niedrigen ICC mit $ICC = 13\%$, was für eine niedrige Verlässlichkeit und Vergleichbarkeit innerhalb der Gruppen spricht. Der zufällige Effekt ist niedrig mit $\hat{u}_{ID} = 0.0003$ mit einem vergleichsweise hohen residualem Fehler von $\varepsilon = 0.0021$. Die Residuenquadratsumme ist in beiden Fällen hoch mit $R_m^2 = 78.79\%$ und $R_c^2 = 81.81\%$. Die fixen Effekte sind alle signifikant mit $p < .001$, beziehungsweise $p < .1$ für den Temperatureffekt. Auffällig ist die hohe Konzentrationsvariable mit $\hat{\beta}_\varphi = 4.80$ zusammen mit der hohen Oberflächenvariable von $\hat{\beta}_S = 3.46$ und einem relativ niedrigem Intercept $\hat{\beta}_0 = 0.89$.

Die Analysen der drei Materialien haben ergeben, dass die Temperatur- und Oberflächenvariable dazu tendieren insignifikant zu werden oder in ihrer Signifikanz (p-Wert) verringert sind im Vergleich zum Intercept oder der Konzentration. Wir vermuten, dass verschiedene Ursachen zu dieser Insignifikanz führen. Zum einen ist die Variabilität der Nanopartikelgrößen für zum Beispiel Kupferoxid sehr gering, während Titandioxid inhomogene Verteilungen bezüglich der Nanopartikelgröße aufzeigt, wie in 4.4 (Kapitel 4) zu sehen. Die tatsächliche Nanopartikelgröße variiert zumeist mit einem gewissen Grad an Streuung, wobei die Agglomeration der Nanopartikel noch nicht mit berücksichtigt ist. Die resultierenden Nanopartikelgrößen in den Dispersionen können von den gemessenen Werten abweichen und somit den Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit verändern [50]. Die Schätzer der Konzentrationsvariablen der Materialien stimmen mit vorherigen Analysen überein. Aluminiumoxid zeigte in Wasser-basierten Nanofluiden den höchsten Wert mit $\hat{\beta}_\varphi = 2.119$ und Kupferoxid in Ethylenglykol mit $\hat{\beta}_\varphi = 4.806$. Dieses zeigt gleichzeitig das unterschiedliche Verhalten der Nanopartikel in den Fluiden. Die Ergebnisse der Analysen mit Wasser als Fluid liegen allesamt innerhalb der theoretischen Grenzen von Hashin-Shtrikman [54] und dementsprechend unter der Grenze von Maxwell in seiner effektiven Mediumtheorie [9]. Im Fall von Ethylenglykol, mit Kupferoxid als höchsten Schätzwert, liegen die Schätzwerte der Konzentration höher als theoretisch vermutet. Es ist wahrscheinlich, dass die Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Agglomerationen und Perkolationen erhöht wurde. Bouguerra *et al.* [50] haben dieses in ihren experimentellen Studien nachgewiesen. Die Synthese von homogenen Nanopartikeln, vor allem für Kupferoxid, ist noch immer von Interesse. Vor allem die Agglomeration der Partikel und die heterogene Größenverteilung verursachen in diesem Bereich die größten Probleme [62, 205–207]. Dieses wäre ein möglicher Grund für die Abwesenheit verschiedener Nanopartikelgrößen in Kupferoxid.

6.4 Einfluss von Surfactanten

Surfactanten werden in kolloidalen Suspensionen verwendet, um die Stabilität zu erhöhen indem die Partikeloberfläche mit dem Surfactanten benetzt wird. [68]. Diese Funktionalisierung hat einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit der Partikel, da die Wärmeleitung zwischen den Partikeln verändert wird [73]. Die effektive Wärmeleitfähigkeit kann durch die Zugabe von Surfactanten erhöht und erniedrigt werden. In dieser Analyse wurde untersucht, ob die Verwendung von Surfactanten einen signifikanten Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit hat, erneut getrennt für Wasser und Ethylenglykol als Fluid. Das Modell entstand auf Basis des marginalen Modells, welchem eine Dummy-Variable als zufälliger Effekt hinzugefügt wurde. Diese beschreibt die An-

Tabelle 6.6: Ergebnisse der linearen Regression für das Material CuO. Angegeben ist die Verteilung der Residuen, die zufälligen und fixen Effekte mit Schätzwert, Standardfehler, t -Test und p -Werten, sowie der marginalen und konditionalen Residuenquadratsumme.

(a) Kupferoxid in Wasser

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.0047	0.0689		
Residual ε	0.0013	0.0357		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.0486	0.1335	7.9	< .001
φ	1.6355	0.2150	7.6	< .001
T	0.3926	0.0833	4.7	< .001
S	-0.5461	3.7669	-0.1	
$R_m^2 = 21.93\%$; $R_c^2 = 83.46\%$				

(b) Kupferoxid in Ethylenglykol

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.		
ID (Intercept)	0.0003	0.0185		
Residual ε	0.0021	0.0453		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	0.8922	0.0211	42.3	< .001
φ	4.8060	0.4995	9.6	< .001
T	0.2212	0.1187	1.8	< .1
S	3.4582	0.2938	11.8	< .001
$R_m^2 = 78.79\%$; $R_c^2 = 81.81\%$				

wesenheit oder Abwesenheit der Surfactanten an und ist mit $[1; 0]$ beschrieben. Die Gleichung für das Surfactanten Modell ist folgendes,

$$k_{eff} = \beta_0 + \beta_\varphi\varphi + \beta_T T + \beta_S S + (s | u_{ID}), \quad (6.3)$$

wobei s die Variable für die Surfactanten beschreibt. Der zufällige Effekt der Surfactanten korreliert hierbei mit der Gruppierung über die Publikation und wird mit einem Korrelationskoeffizienten $corr$ angegeben. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 6.7 angegeben.

Die Analyse für die Verwendung von Surfactanten in Wasser-basierten Nanofluiden ergibt einen zufälligen Effekt für die Surfactanten von $\hat{u}_s = 0.0011$, welcher negativ mit dem Intercept ($\hat{u}_{ID} = 0.0040$) korreliert $corr = -0.30$. Der Korrelationskoeffizient beschreibt die Modellan-

Tabelle 6.7: Ergebnisse der linearen Regression für das Surfactanten Modell. Angegeben ist die Verteilung der Residuen, die zufälligen und fixen Effekte mit Schätzwert, Standardfehler, t -Test und p -Werten, sowie der marginalen und konditionalen Residuenquadratsumme.

(a) Surfactanten in Wasser

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.	corr	
ID (Intercept)	0.0040	0.0632		
s [1; 0]	0.0011	0.0328	-0.30	
Residual ε	0.0028	0.0248		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.024	0.0080	128	< .001
φ	2.318	0.1081	21.4	< .001
T	0.5987	0.0320	18.7	< .001
S	0.1084	0.0113	9.6	< .001
$R_m^2 = 35.71\%$; $R_c^2 = 73.26\%$				

(b) Surfactanten in Ethylenglykol

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.	corr	
ID (Intercept)	0.0229	0.1512		
s [1; 0]	0.0295	0.1718	-0.80	
Residual ε	0.0059	0.0768		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.014	0.0206	49.1	< .001
φ	3.835	0.1208	31.7	< .001
T	0.2984	0.0534	5.6	< .001
S	0.1953	0.1044	1.9	< .1
$R_m^2 = 24.99\%$; $R_c^2 = 83.87\%$				

passung zwischen den zufälligen Effekten, in diesem Fall dem Intercept und der Surfactanten. Der residuale Fehler liegt mit $\varepsilon = 0.0028$ in Näherung an dem marginalen Modell ($\varepsilon = 0.003$, vergleiche Tabelle 6.2). Die fixen Effekte und die residualen Quadratsummen ändern sich nur gering im Vergleich mit dem marginalen Modell, welches auf ein valides Modell hindeutet [86]. In Fall der Ethylenglykol-Nanofluide zeigen die zufälligen Effekte ebenfalls eine negative Korrelation mit $\text{corr} = -0.80$, welche ähnlich stark ausgeprägt sind mit $\hat{u}_{ID} = 0.0229$ und $\hat{u}_s = 0.0295$. Der residuale Fehler ist mit $\varepsilon = 0.0059$ erneut vergleichbar mit dem residualen Fehler des marginalen Modells ($\varepsilon = 0.006$, Tabelle 6.3). Die Schätzer der fixen Effekte sind, wie auch schon bei

den Wasser-Nanofluiden, nahezu unverändert im Vergleich zum marginalen Modell. Lediglich die Signifikanz der Oberfläche ist nun schwach signifikant mit $p < .1$ im Gegensatz zur insignifikanten Oberfläche im marginalen Modell. Die Ergebnisse der Analysen zeigen nicht eindeutig, ob die Verwendung von Surfactanten ratsam ist. Die residualen Fehler beider Analysen verringern sich kaum im Vergleich zum marginalen Modell. Die Effekte der Surfactanten sind negativ korreliert mit den zufälligen Intercept. Im Fall von Ethylenglykol Nanofluiden stärker als bei den Wasser Nanofluiden. Dieses führt im Fall von EG zu einer Veränderung der Konfidenzintervalle der Oberflächenvariable und somit zur Signifikanz der Oberfläche mit $p < .1$ aufgrund der Veränderung in den t-Tests. Die zufälligen Effekte der einzelnen Studien geben zeigen die Einflüsse der Studien mit Surfactanten (Abbildung 6.3).

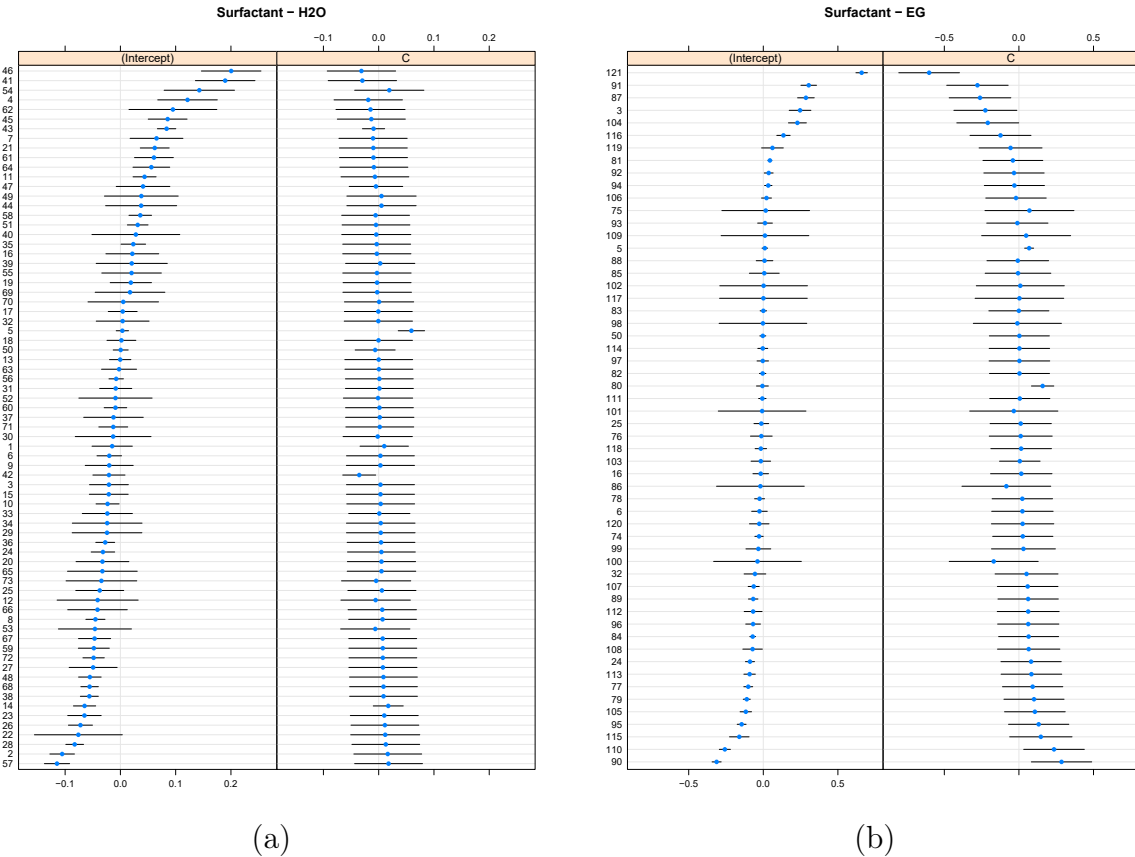


Abbildung 6.3: Varianzen des zufälligen Effektes σ_{ID}^2 für Surfactanten in Wasser-basierten (a) und Ethylenglykol-basierten (b) Nanofluiden. Die einzelne Abweichung σ^2 der Studie ist dargestellt als blauer Punkt inkl. 95% Konfidenzintervall.

Die Konfidenzintervalle der Studien, in denen Surfactanten verwendet wurden, unterscheiden sich sichtlich von denen ohne Verwendung. Im Fall von Wasser Nanofluiden sind die Konfidenzintervalle für den zufälligen Effekt s sichtlich kleiner, während die für Ethylenglykol deutlich größer sind. Unabhängig davon sind sowohl positive als auch negative Residuen zu erkennen. Der Einfluss von Surfactanten in Ethylenglykol Nanofluiden scheint von größerem Einfluss zu sein, welches durch den stärkeren zufälligen Effekt und die stärkere Korrelation mit dem Intercept zu belegen ist. Eine Ursache könnte die Art der Studien sein, da im Fall von Ethylenglykol

mehrere Publikationen hohe Konzentrationen an Surfactanten verwendet haben, welche oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration liegen [68].

6.5 Einfluss des Zeta-Potentials

Das Zeta-Potential beschreibt die Stabilität von Dispersionen und gibt Auskunft über die Agglomeration der Partikel in der Dispersion. Je höher der absolute Wert des Zeta-Potentials, desto stabiler die Dispersion. Hierbei werden Werte oberhalb von ± 30 mV als stabil eingestuft [68, 74]. Den Einfluss des Zeta-Potentials auf die Wärmeleitfähigkeit wurde in ähnlicher Weise zu dem Surfactanten Modell untersucht. Auf Basis des marginalen Modells wurde eine Dummy Variable eingefügt, welche die Messung des Zeta-Potentials mit [1;0] anzeigt. Hierbei ist der Messwert des Zeta-Potentials ohne weiteres Interesse. Das Modell kann beschrieben werden als

$$k_{eff} = \beta_0 + \beta_\varphi\varphi + \beta_T T + \beta_S S + (\zeta \mid u_{ID}), \quad (6.4)$$

in welchem das ζ für das gemessene Zeta-Potential steht.

Die Analyse lieferte für Ethylenglykol signifikante Ergebnisse, welche in Tabelle 6.8 zu sehen sind. Im Fall von Wasser-basierten Nanofluiden zeigte das Modell keine signifikanten Ergebnisse für den zufälligen Effekt ζ und konvergierte nicht.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der linearen Regression für das Zeta-Potential Modell von Ethylenglykol. Angegeben ist die Verteilung der Residuen, die zufälligen und fixen Effekte mit Schätzwert, Standardfehler, t -Test und p -Werten, sowie der marginalen und konditionalen Residuenquadratsumme.

Zufällige Effekte	\hat{u}	s.e.	corr	
ID (Intercept)	0.0243	0.1560		
$\zeta[1;0]$	0.0335	0.1831	-1.00	
Residual ε	0.0061	0.0780		
Fixe Effekte	$\hat{\beta}$	s.e.	t -test	p-Wert
(Intercept)	1.021	0.0143	71.2	< .001
φ	3.794	0.1223	31.0	< .001
T	0.2919	0.0539	5.4	< .001
S	0.2524	0.1170	2.2	< .01
$R_m^2 = 24.40\%; R_c^2 = 83.48\%$				

Die Ergebnisse für das Zeta-Potential als zufälligen Effekt ergibt einen Schätzwert von $\hat{u}_\zeta = 0.0335$ und einen niedrigeren Schätzwert für den Intercept von $\hat{u}_{ID} = 0.0243$, welche mit einem Korrelationskoeffizienten von $\text{corr} = -1.00$ zusammenhängen. Diese hohe Korrelation zeigt einen Grenzwert an, welches für eine Überparameterisierung des Modells spricht [208, 209] (vgl. engl. „overfitting“). Grund hierfür könnten fehlende Datenpunkte sein, welche durch ein Vereinfachen des Modells umgangen werden können. Diese Vereinfachung wurde bereits durch das

marginale Modell 3.16 beschrieben. In Anlehnung an Barr *et al.* [210] können diese überparametrisierten Modelle genutzt werden, sodass lediglich die Modelle ohne Konvergenz vereinfacht werden sollten. Dennoch sind die resultierenden Werte des Modells als kritisch zu betrachten. Der residuale Fehler hat sich im Vergleich mit dem marginalen Modell nicht verändert. Die fixen Effekte blieben ebenfalls unverändert abgesehen vom Oberflächeneffekt. Die Schätzwerte stiegen von $\hat{\beta}_S = 0.198$ ohne Signifikanz im marginalen Modell (s. Tabelle 6.3) zu $\hat{\beta}_S = 0.2524$ mit $p < .01$ im Zeta Modell. Im Vergleich zum Surfactanten Modell verringerte sich der Oberflächeneffekt zu $\hat{\beta}_S = 0.1953$ mit einer Signifikanz von $p < .1$ (vgl. Tabelle 6.7). Zur Einschätzung der zufälligen Effekte auf die Wärmeleitfähigkeit sind in Abbildung 6.4 die Varianzen für die einzelnen Publikationen aufgetragen.

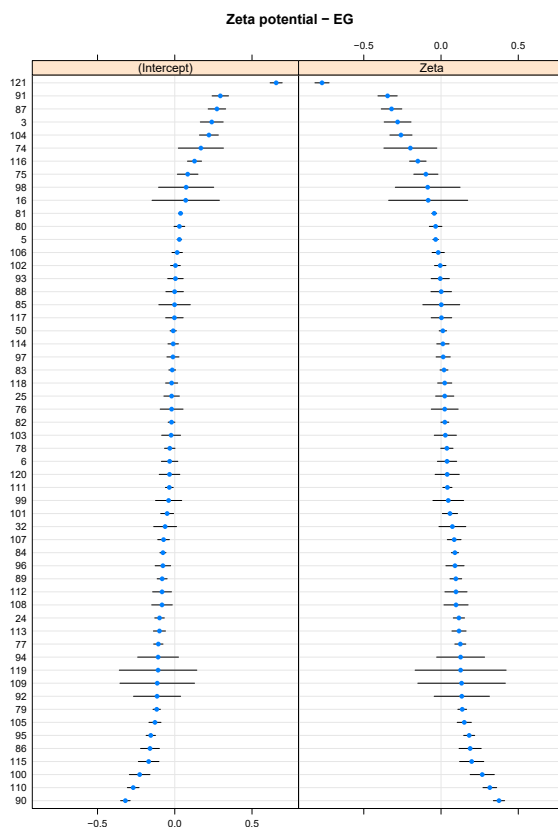


Abbildung 6.4: Varianzen des zufälligen Effektes σ_{ID}^2 für das Zeta-Potential Modell (Ethylen-glykol Nanofluide). Die einzelne Abweichung σ^2 der Studie ist dargestellt als blauer Punkt inkl. 95% Konfidenzintervall.

Wie bereits im Modell mit den Surfactanten (vgl. Abb. 6.3) sind die Konfidenzintervalle für die Varianzen der Publikationen mit Zeta-Potential Messung deutlich größer als in den Publikationen ohne Messung. Der Einfluss des Zeta-Potential Effektes steht hierbei in Gegensatz zum Einfluss des zufälligen Intercepts, welches die hohe Korrelation erklärt. Die Darstellung der Residuen in Vergleich zu den vorhergesagten Wärmeleitfähigkeiten, getrennt über die Messung des Zeta-Potentials, gibt weitere Einsicht in den Einfluss. Dieses ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Residuen der Studien mit Messung des Zeta-Potentials liegen fast ausschließlich im Wertebereich zwischen $\hat{k}_{Pred} \in [1.0, 1.3]$ mit Residuen zwischen $\hat{\sigma}_{ID}^2 \in [-0.15; 0.15]$. Die

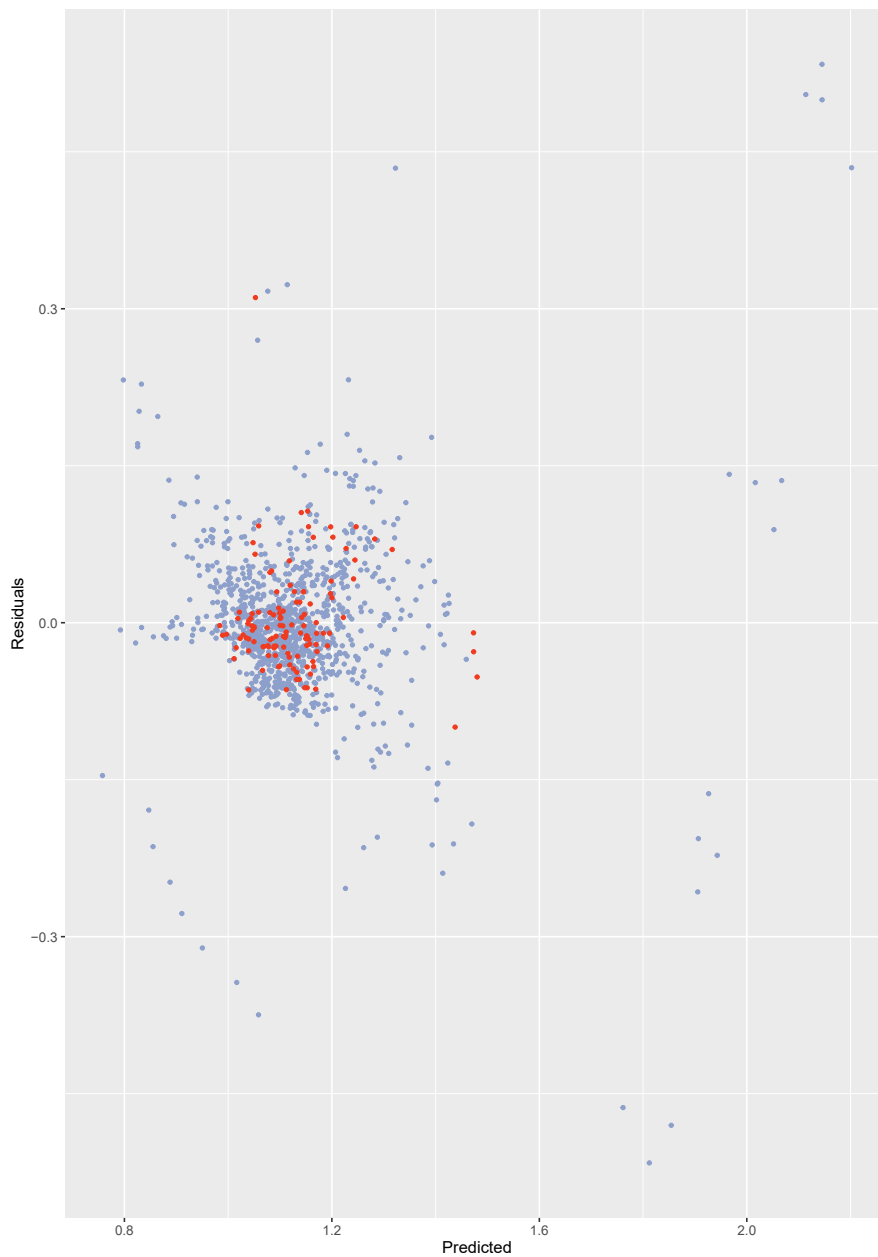


Abbildung 6.5: Residuen der Regression (Residuals) gegen die vorhergesagten Werte (Predicted) für Ethylenglykol Nanofluide im Zeta-Potential Modell. Die mit Zeta-Potential gemessenen Daten sind orange, die ohne Messung des Zeta-Potentials violett.

Residuen der Daten ohne Zeta-Potential Messung streuen deutlich über diesen Bereich hinaus. Es ist möglich, dass der Einfluss der Studien mit Messung des Zeta-Potential und im Modell der Surfactanten unter Verwendung der Surfactanten, die Oberflächeneffekte dahingehend beeinflusst haben, dass mit Änderung der Konfidenzintervalle die Signifikanz erhöht wurde. Da es sich vor allem im Modell des Zeta-Potentials um grenzwertige Ergebnisse handelt, sind weitere

Analysen mit eindeutigen Daten notwendig.

6.6 Zusammenfassung

Die Analyse der Studien zu Wasser- und Ethylenglykol-basierten Nanofluiden wurden mit linear gemischten Modellen durchgeführt. Dieses bedingt zum einen die Verwendung von zufälligen Effekten, wie der Gruppierung der Daten über die jeweilige Publikation. Das marginale Modell nutzt die Gruppierung der Daten und lässt einen Vergleich von diesem Effekt mit der ursprünglichen (einfachen) linearen Regression zu. Im Vergleich der linearen Regression (siehe Kapitel 4 und 5) reduziert das LMM den residualen Fehler ε und erhöht die (konditionale) Residuenquadratsumme R^2 aufgrund der Gruppierung der Daten. Hierbei ist die reduzierte Streuung der Daten vor allem auf systematische Unterschiede zurückzuführen. Dieses ist ebenfalls in den Intraclass-Correlation-Coefficients der marginalen Modelle für Wasser und Ethylenglykol ersichtlich. Mit den berechneten ICC von $ICC_{H_2O} = 57\%$ und $ICC_{EG} = 78\%$ zeigen die Daten für Wasser eine höhere Variation innerhalb der Daten und gleichzeitig sind die Daten für Ethylenglykol verlässlicher. Bei weiterer Betrachtung der Ergebnisse von EG und H₂O zeigt Ethylenglykol durchschnittlich höhere effektive Wärmeleitfähigkeiten als Wasser, wenngleich mit größeren Residuen in den zufälligen Effekten (vgl. Abb. 6.1 und Abb. 6.2). Im Vergleich zu den einfachen linearen Regressionen zeigt auch das marginale Modell von Ethylenglykol keine signifikanten Effekte für die Temperatur oder Oberfläche. Dies kann in Korrelation mit der Variation der Daten stehen, sodass nicht genügend verschiedene Datenpunkte vorhanden sind, um Trends vorherzusagen. Gleichzeitig ist es möglich, dass die vorhandenen Daten inklusive ihrer Streuung sich widersprechen, sodass keine signifikanten Ergebnisse geschätzt werden können. Dieses ist auch in den Ergebnissen zu den einzelnen Materialien erkenntlich, vor allem in dem Effekt der Oberfläche. Bei Aluminiumoxid ergaben die Analysen von Wasser moderate Ergebnisse bezüglich der Residuenquadratsumme und dem ICC ($ICC_{H_2O} = 43\%$; $R_c^2 = 77\%$), während die Ergebnisse für Ethylenglykol erneut höhere Werte ergaben mit $ICC_{EG} = 69\%$ und $R_c^2 = 87\%$. Die Signifikanz der Oberfläche ist bei Aluminiumoxid noch in beiden Fällen signifikant, wenn auch erneut stärker in EG mit $p < .001$ im Vergleich zu H₂O mit schwacher Signifikanz $p < .05$. Die Ergebnisse für Titandioxid zeigen ein gegensätzliches Bild. Die Residuenquadratsummen liegen für beide Fluide in einem hohen Bereich ($R_c^2 = 89\%$ [H₂O]; $R_c^2 = 98\%$ [EG]). Der Intraclass-Correlation-Coefficient für H₂O ist vergleichbar mit dem von Al₂O₃, während der ICC von EG mit $ICC_{EG} = 97\%$ ebenfalls sehr hoch ist. Das zeigt zum einen geringe Streuung der Daten, gleichzeitig aber auch geringe Variation innerhalb der Gruppen. Die Oberflächeneffekte sind in beiden Fluiden insignifikant. Wie bereits erwähnt, zeigt die Verteilung der Nanopartikelgröße für Titandioxid in Ethylenglykol eine ungleichmäßige Verteilung (vgl. Abb. 5.3), welches die Ursache für den insignifikanten Effekt sein könnte. Kupferoxid zeigte hohe Residuenquadratsummen für beide Fluide, jedoch einen niedrigen ICC im Fall von Ethylenglykol mit $ICC_{EG} = 17\%$ ($R_c^2 = 81\%$). Der Oberflächeneffekt ist signifikant mit $p < .001$ mit einem sehr hohen Wert von $\hat{\beta}_S = 3.45$, welches wie bereits vermutet auf die fehlende Variation innerhalb der Nanopartikelgrößen einhergeht. Diese Vermutung wird durch den niedrigen ICC und damit der niedrigen Vergleichbarkeit der Studien bekräftigt. In Kapitel 5 und der Analyse zu Kupferoxid wurde durch den Ausschluss von Studien der Einfluss der Oberfläche minimiert. Die in Tendenz insignifikanten Oberflächeneffekte der einzelnen Materialien scheinen stark beeinflusst von der Datenlage, sodass tatsächliche Korrelationen zwischen

Nanopartikelgröße bzw. Oberfläche und Wärmeleitfähigkeit nicht beschrieben werden können. Des Weiteren ist unklar, inwieweit die Anwesenheit von Agglomerationen und Perkolationen diese Messwerte beeinflussen. Bei der Verwendung von zufälligen Effekten können neben der Gruppierung, auch Variablen untersucht werden, welche einen Einfluss auf die Steigung der Regression haben. Dieses wurde mit den Effekten für Surfactanten und Zeta-Potential untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Einflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit sehr gering sind im Vergleich zum marginalen Modell. Der residuale Fehler ε als auch die fixen Effekte haben sich nur minimal geändert, wobei letzteres für ein stabiles marginales Modell spricht. Im Fall der Untersuchung des Zeta-Potentials war die Analyse von Wasser nicht signifikant, sodass kein Einfluss erkennbar ist. Im Fall von Ethylenglykol sind in beiden Analysen die Signifikanzen der Oberflächeneffekte gestiegen. Generell zeigen die Analyseergebnisse für Ethylenglykol-basierte Nanofluide höhere effektive Wärmeleitfähigkeiten als Wasser-basierte Nanofluide. Der Grund kann auch hier nicht eindeutig belegt werden. Durch den signifikanten, wenn auch schwachen, Einfluss des Zeta-Potentials auf die Wärmeleitfähigkeit in Kombination mit den signifikanten Oberflächeneffekten kann die erhöhte Wärmeleitfähigkeit aufgrund von Agglomerationen der Nanopartikel nicht ausgeschlossen werden. Diese Einflüsse müssten mit sorgfältig produzierten Daten in ausreichender Menge und Verteilung (in Bezug auf die Größe der Nanopartikel) analysiert werden.

Kapitel 7

Fazit und Ausblick

In dieser Thesis wurden die experimentellen Daten zur Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden statistisch untersucht. Die experimentellen Daten der Wärmeleitfähigkeit wurden aus Studien extrahiert und in einer Datenbank zusammengefasst. Neben der gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurden ebenfalls die Temperatur, die Größe und Art der Nanopartikel und die Verwendung von Surfactanten bzw. Messung des Zeta-Potentials eingeordnet. Im ersten Teil (Kapitel 4) wurden die Wasser-basierten Nanofluiden statistisch untersucht. Die verwendete lineare Regression ist in Anlehnung an Maxwells EMT hergeleitet mit der Erweiterung der Variablen um die normierte Temperatur und die Oberfläche der Nanopartikel. Die Ergebnisse der statistischen Analysen zeigen, dass die experimentelle Wärmeleitfähigkeit linear mit der Konzentration und der Temperatur ansteigt. Die Variablen der Konzentration C_φ liegen für alle analysierten Daten der verschiedenen Materialien im Bereich von Maxwells EMT mit Ausnahme von Kupfer Nanofluiden, welche oberhalb liegen. Der Einfluss der Nanopartikelgröße war nur in Siliciumdioxid Nanofluiden statistisch signifikant. Im zweiten Teil (Kapitel 5) wurde analog zu den Wasser-basierten Nanofluiden eine Datenbank mit experimentellen Messungen der Wärmeleitfähigkeiten sowie den weiteren Parametern aus Publikationen zu Ethylenglykol-basierten Nanofluiden erstellt. Die Analyse der Daten mit linearen Regressionen zeigte erneut eine Näherung an Maxwells EMT für alle Materialien mit Ausnahme von Kupferoxid. Der Einfluss der Temperatur war insignifikant für Aluminiumoxid und Titandioxid, der Einfluss der Oberfläche war insignifikant für Carbon-Nanotubes und Kupferoxid. Im letzten Teil (Kapitel 6) wurden beide Datenbanken mit linear gemischten Modellen untersucht. Es wurde neben den Einflüssen von Konzentration, Temperatur und Oberfläche auch der Einfluss der Studie, des Materials, der Anwesenheit von Surfactanten und der Messung des Zeta Potentials anhand von zufälligen Stichproben untersucht. Die Publikationen wurden als Gruppierungsfaktor in den linearen Modellen eingefügt und haben zur Reduktion der Streuung in den Daten beigetragen. Die Einflüsse von Temperatur und Oberfläche sind abhängig von den verschiedenen Materialien signifikant oder insignifikant. Der Einfluss von Surfactanten und Zeta Potential ist nur wenig signifikant.

Die Ergebnisse der statistischen Analysen von Wasser- und Ethylenglykol-basierten Nanofluiden in den drei Kapiteln 4 - 6 zeigen durchweg eine große Gemeinsamkeit. Die Streuung innerhalb der Daten ist groß. Die linearen Regressionen gehen einher mit ungeklärten Varianzen (Standardfehler bzw. residualer Fehler), welche im Bereich von einigen Prozenten liegen. Die Streuung in den experimentellen Wärmeleitfähigkeitsmessungen von Nanofluiden ist, bei Gruppierung der Daten anhand der Publikation, reduziert, da systematische Fehler ausgeschlossen werden. Dies zeigt, dass die Verwendung von linear gemischten Modellen in Anwendung von Datensätzen mit potentiell hoher Streuung von Vorteil ist. Die Konzentration zeigt sich in allen

Analysen als signifikant mit größtem Einfluss, was die Näherung von Maxwells EMT bestätigt. Die Analysen zeigen unterschiedliche Ergebnisse für die verschiedenen Materialien mit zum Teil (in)signifikanten Einflüssen von Temperatur und Oberfläche bzw. Nanopartikelgröße. Für die insignifikanten Einflüsse können zumeist nur Vermutungen aufgestellt werden, wie die geringe Datenlage oder mögliche Agglomeration der Partikel. Diese Thesis vermittelt einen Überblick über die Studien zur Wärmeleitfähigkeit von Nanofluiden und darauf basierend einen grundlegende Einschätzung zum Potential der Nanofluide. Die gemessene effektive Wärmeleitfähigkeit der Nanofluide ist, unbeachtet der Streuung, im Mittel nur um wenige Prozentpunkte erhöht und mit der EMT von Maxwell vereinbar. Eine signifikante Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Nanopartikel in der Dispersion konnte nicht aufgezeigt werden. Der Einfluss der Nanopartikelgröße war größtenteils insignifikant. Des Gleichen zeigt diese Thesis die Streuung der Daten in den Studien, was eine Vergleichbarkeit erschwert.

Die großangelegte Benchmark-Studie von Buongiorno et al. [23] zeigte ebenfalls eine Streuung der Daten um den Mittelwert von circa 4-5%. Lediglich in den Sensitivitätsanalysen mit Hilfe der gemischten linearen Modelle konnte diese Streuung verringert werden. Die Ursachen für die Streuung der Daten werden in verschiedenen Punkten vermutet wie der unzureichenden Charakterisierung der Nanopartikel und Nanofluide oder der Verwendung von ungeeigneten Messgeräten [15, 69, 211]. Die Nanofluid-Dispersionen wurden teilweise ohne Änderung des pH-Wertes oder unter Verwendung einer hohen Konzentration an Surfactanten hergestellt, welches die Stabilität der Dispersion beeinflusst [68, 69, 77, 211]. Dieses lässt eine Agglomeration der Nanopartikel vermuten, obgleich das Nanofluid als homogen dispergiert eingestuft wurde. Dieses kann vor allem durch die Messung des Zeta-Potentials vermieden werden [212]. Darüber hinaus zeigte Chirico et al. [153], dass die Messung der Wärmeleitfähigkeit bereits für reine Fluide fehleranfällig ist. Die Messung von kolloidalen Dispersionen ist dementsprechend besonders fehleranfällig, da je nach Messprinzip die Messsonden und Wände der Apparaturen mit Nanopartikeln benetzt werden können [76]. Die Interaktion der Nanopartikel im Fluid während der Messung, zum Beispiel aufgrund von Sedimentation oder Konvektion, hat ebenfalls einen Einfluss auf die gemessene Wärmeleitfähigkeit [76, 211]. Grundsätzlich lässt sich in den Daten erkennen, dass innerhalb einzelner Publikationen die molekularen Zusammenhänge der Nanopartikel in Dispersion unter Einwirkung verschiedener Faktoren wie Konzentration, Temperatur, Größe der Nanopartikel, Basisfluid, pH Wert, Surfactanten, nicht ausreichend verstanden wurden. Dieses liegt nahe in den Studien, welche in den Sektionen 4.3.5, 5.3.3, 5.3.4 und 5.3.5 ausgeschlossen wurden [125, 166, 171, 172, 180, 201]. Vielmehr ist es daher wichtig, neben der gemessenen experimentellen Wärmeleitfähigkeit auch das zu charakterisierende System zu beschreiben. Wie liegen die Nanopartikel vor? Welche Größenverteilung bzw. welcher Grad der Agglomeration ist vorhanden? Welche resultierende Viskosität wurde erhalten? Welche Art und Menge an Surfactanten wurde verwendet? Wie wurde die Wärmeleitfähigkeit gemessen und bei welchen Temperaturen? Die Ergebnisse der Analysen in dieser Thesis zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit, welche für Nanofluide gemessen wurde, mindestens charakterisiert werden muss in Abhängigkeit folgender Parameter:

$$k_{eff} = k(\varphi, T, d, S, \zeta, pH, \text{Material}, \text{Surfactant}).$$

Nur mit einem Mindestmaß an Charakterisierungen lassen sich die Nanofluide vergleichen und ausreichend beschreiben, um die Streuungen innerhalb der Daten zu minimieren. Die gemessenen Daten müssen in zu vergleichende Rahmenbedingungen gesetzt werden, um das gewünschte Potential, nämlich die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, ordentlich einschätzen zu können

[34, 57, 213].

Damit einher geht die Stabilität der Dispersionen, welche in vielen Systemen unbestimmt blieb. Je nach Material tendieren Nanopartikel stärker zur Agglomeration, zum Beispiel in reinen Metall-Nanopartikeln wie Kupfer oder in nicht-sphärischen Partikeln wie Carbon-Nanotubes [60, 61]. Agglomerierte Nanopartikel steigern die Wärmeleitfähigkeit des Fluides stärker als fein verteilte Nanopartikel, unter anderem aufgrund einer höheren potentiellen Energie und gesteigerten Kollisionen unter den Partikeln [52, 155, 214, 215].

Die Umgebung der Nanopartikel, beschrieben durch die elektrodynamische Grenzschicht, stabilisiert bei optimalen Bedingungen die Nanopartikel und hält diese homogen dispergiert. Dieses erfolgt unter anderem abhängig des pH-Wertes, sodass dieser zu überprüfen ist [68, 69, 77]. Im Vergleich der Fluide Ethylenglykol und Wasser, siehe Sektion 6.2 und 6.5, zeigen die Daten von Ethylenglykol eine geringere Streuung und mit einem signifikanten Effekt des Zeta-Potentials. Gleichzeitig zeigen gerade die mit Zeta-Potential gemessenen Daten in Abb. 6.5, dass die Messung des Zeta-Potentials die Streuung minimiert. Diese Messung ist demnach unabdingbar zur Charakterisierung der Nanofluiden wie unter anderem auch von Vandrangi et al. [212] beschrieben. Des Weiteren ist die Stabilität der Nanofluiden beeinflusst durch die Verwendung von Surfactanten. Die Ergebnisse der Analysen haben durchweg höhere Leitfähigkeiten gezeigt, waren jedoch oft auch Ursache für Streuung in den Daten. Der Grund ist auf molekularer Ebene zu vermuten. Ab einer gewissen Konzentration an Surfactanten, der sogenannten kritischen Mizellenkonzentration, lagern sich die Surfactanten zu Mizellen zusammen, in dessen Mitte sich der Nanopartikel koordiniert. Die gebildeten Mizellen sind zum einen deutlich größer als die Nanopartikel selbst, zum anderen erhöht sich hierdurch eindeutig die Viskosität des Fluides, welches für die Anwendung in Wärmeübertragern ungeeignet ist [59, 68, 216, 217]. Die Sedimentation von Nanopartikeln ist ebenfalls zu berücksichtigen, wenn von Stabilität die Sprache ist. Je nach Größe der Nanopartikel werden diese schneller absinken oder in der Dispersion schweben, wobei letzteres zu favorisieren ist [68]. Bei stabilen Dispersionen, bestätigt durch Zeta-Potential Messungen, werden nur wenige Partikel sedimentieren. Je instabiler die Dispersion, so folglich auch mehr Sedimentation. Dabei ist zu bemerken, dass ein gewisser Grad an Sedimentation nicht zu vermeiden ist, welcher in der Regel durch Durchmischung (Ultraschall) wieder reversibel ist. Der Grad an Sedimentation bzw. das Absetzen von Partikeln an Wänden in Anwendung der Nanofluiden in Wärmeübertragern ist eigenständig zu untersuchen [218, 219]. Generell zeigt sich, dass Agglomerationen in Nanofluiden an vielen Stellen sichtbar sind und durch die statistische Analyse erkennbarer gemacht werden können, zu sehen an den hohen Intercept-Werten und der Streuung der Daten aller Analysen, insbesondere aber in den Sektionen 5.3.4, 5.3.5 und 6.5.

Bereits kurz angesprochen wurde die Viskosität der Nanofluiden, welche jedoch in den statistischen Analysen nicht untersucht wurde. Dennoch ist bekannt, dass die Viskosität sich erhöht, sofern der Agglomerationsgrad der Partikel steigt [26, 27]. Bouguerra et al. [50] haben hierzu eine wichtige Studie veröffentlicht, bei welcher experimentell die Wärmeleitfähigkeit und die Viskosität der Nanofluiden simultan gemessen wurde. Hier konnte gezeigt werden, dass die Viskosität sich nicht nur mit der Konzentration der Nanopartikel oder der Temperatur ändert, sondern vor allem auch mit dem Agglomerationsgrad. In Korrelation dessen stand die Wärmeleitfähigkeit, die bei stark agglomerierten Nanopartikeln höhere Wärmeleitfähigkeiten ergab als wenn die Partikel homogen verteilt sind. Dieses ist eine simple Methode, um die vorherrschenden Bedingungen innerhalb der Nanofluiden zu analysieren und zu vergleichen. Durchaus ist die Viskosität der Nanofluiden auch abhängig von der Art des Fluides und dessen Stabilität

der Partikel [26, 27, 50]. Die Analyse der Viskosität in Nanofluiden wurde ebenfalls in verschiedenen Studien untersucht [220]. Hierbei ist zu bedenken, dass mit der Streuung der Daten aufgrund unzureichend charakterisierter Nanofluiden im Bereich Wärmeleitfähigkeit, zum Beispiel aufgrund von Agglomerationen, sich diese Streuung auch in den Studien zur Viskosität von Nanofluiden widerspiegelt. Die Viskosität der Nanofluiden ist später wichtig für die Anwendung in Wärmeübertragern. Je höher die Viskosität des Fluides, desto höher die Pumpleistung, welches sich negativ auf den Wirkungsgrad auswirkt [221]. Dabei könnte dieser negative Aspekt der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit widersprechen und eine Anwendung unbrauchbar machen.

In Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit ist ein grundlegendes Modell, welches auch in den statistischen Analysen verwendet wurde, die effektive Medium Theorie von Maxwell [9] beziehungsweise die Erweiterung dessen durch Hashin und Shtrikman [54]. Dennoch wurden viele weitere empirische Modelle postuliert, die die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit oder die Bestimmung der Viskosität in Nanofluiden gerecht werden sollen. So zum Beispiel das Modell vom Hamilton-Crosser, welches einen Faktor für die Form des Partikels einbezieht [69, 222]. Diese widmen sich jedoch häufig nur einem Parameter [220] oder besitzen viele komplexe Terme, die nicht im Einklang mit den physikalischen Gegebenheiten stehen und somit die Wahrscheinlichkeiten für Fehler erhöhen [223]. Dementsprechend wurde oft ein wichtiger Faktor außer Betracht gelassen, nämlich die bereits angesprochene Streuung in den Daten. Sofern die Nanofluiden nicht ausreichend charakterisiert sind und die experimentellen Daten nicht reproduzierbar sind, sondern vielmehr wie in der Benchmark Studie [23] mit einem hohen Maß an Streuung einhergehen, so können Modelle nicht ausreichend genug entwickelt und verifiziert werden. Die in den Abbildungen 4.11 und 5.8 dargestellten Materialien in Abhängigkeit der Konzentrationsvariablen zeigen sehr große Konfidenzintervalle, welche aufgrund der hohen Streuung der Daten zustande kommen. Die Ergebnisse der statistischen Analysen zeigen dabei durchaus, dass die Daten in Näherung der EMT von Maxwell entsprechen. Hierbei sei ebenfalls untersucht worden, ob weitere höhere Terme der Konzentration (Sektion 4.2) oder die Verwendung nicht-linearer Terme (Sektion 4.2) die Daten besser beschreiben, welches beides verneint werden konnte. Dennoch sei die Überprüfung weiterer Modelle auf Grundlage statistischer Analysen eine weitere mögliche Maßnahme, um die Daten der Nanofluiden besser zu beschreiben.

Weitere, numerische und empirische Studien wurden veröffentlicht, die sich der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit oder der Viskosität von Nanofluiden widmen [15, 33, 181, 214, 224, 225]. Diese haben oft als Ziel eine Modellregression zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit zu entwickeln und nutzen, zunehmend in den letzten Jahren, Methoden der künstlichen Intelligenz wie Artificial Neural Networks [36, 39, 42, 43]. Hierbei werden künstliche Netzwerke erschaffen und mit Daten trainiert, um aus weiteren Datensets Verknüpfungen und Korrelationen herauszulesen, welche in einer Regression dargestellt werden können [226]. Der Nachteil dieser Studien [15, 33, 181, 214, 224, 225] ist oft die Verwendung eines einzelnen Datensatzes, welcher aus einer Gruppe kommt. Die Statistik in den Analysen hat jedoch gezeigt, dass aufgrund der Streuung ein gewisser Fehler mit jeder Publikation einhergeht, sodass die Verwendung einer großen Datenbank aus vielen diversen Datenpunkten sinnvoller wäre. Dass die publizierten Regressionen anschließend eine Residuenquadratsumme von zum Beispiel $R^2 = 0.999$ haben, ist dabei nicht verwunderlich. Mondejar et al. [227] haben diesen Ansatz bereits vor Jahren kritisiert und eine Datenbank für Nanofluiden erschaffen, die die Transparenz der Messungen und die Qualität der Daten verbessern soll. Andere, molekulardynamische Studien [155, 214, 215] beschäftigen sich mit dem Vorgang der Agglomeration von Nanopartikeln, welches einen Einblick in die Nanopartikel und Nanofluiden ermöglicht und die Prozesse der Synthese und Charakte-

risierung vereinfachen könnte. Sofern die grundlegenden Prinzipien besser verstanden werden (können), so werden die erbrachten Charakterisierungen für die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verständlich und überall genutzt.

Die Ergebnisse der Analysen haben gezeigt, dass die Materialien an sich einen unterschiedlichen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben. So hat zum Beispiel Titandioxid in Wasser höhere Wärmeleitfähigkeiten als Siliciumdioxid in Wasser, während die Ergebnisse in Ethylenglykol sich ebenfalls wieder von den Ergebnissen in Wasser unterscheiden. Im Vergleich miteinander, wie in den linear gemischten Modellen (Sektion 6.3), zeigen Aluminiumoxid-Wasser und Kupferoxid-Ethylenglykol die höchsten Ergebnisse der Analysen. Auch eine Einordnung bezüglich der Varianz ist möglich. Es zeigt sich, dass Materialien wie Kupfer und Carbon-Nanotubes, die zuvor schon als sehr reaktiv beschrieben wurden, mit höherer Varianz eingehen als Materialien wie Siliciumdioxid, welches als einfach handhabbar bekannt ist [228, 229]. So wäre es durchaus sinnvoll, dass Materialien wie Siliciumdioxid hinsichtlich ihres Verhaltens in Fluiden und der Eigenschaften in Nanofluiden charakterisiert werden, um diese im Anschluss an weiteren Materialien wie Aluminiumoxid oder Kupferoxid zu testen und zu vergleichen. Die potentiell schwierigeren Materialien wie reine Metallnanopartikel, welche aufgrund ihrer oxidativen Eigenschaften bereits kritisch in der Synthese als reine Nanopartikel sind, sollten nur in bereits gut verstandenen Systemen verwendet werden [60, 61]. Zu Untersuchen sei dabei generell das Agglomerationsverhalten der Partikel abhängig von Fluid, pH, Temperatur und Konzentration für verschiedene Größen an Nanopartikeln. Optimalerweise sollte dabei zunächst eine schmale Größenverteilung der Nanopartikel angestrebt werden. Die Auswirkungen auf Wärmeleitfähigkeit und Viskosität könnten, wie bereits von Bouguerra et al. [50] getan, simultan untersucht werden. Die Verwendung von Surfactanten sollte auf das mindeste reduziert werden und dieses stets unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration, um die Bildung von Mizellen zu vermeiden. Um die Gerätefehler möglichst gering zu halten, sollten vergleichende Messungen auf geeigneten Geräten durchgeführt werden wie der *transient hot wire* Technik [69]. Wichtig sei hier der Einfluss von Konvektion in der Messzelle aufgrund temperaturabhängiger Messungen, welches es zu vermeiden gilt. Besonders bei natürlicher Konvektion hat sich gezeigt, dass die Viskosität der Nanofluide einen großen Effekt auf den Wärmetransfer besitzt [112]. Nieto de Castro et al. [76, 77] sowie Bobbo et al. [211] haben hierbei wertvolle Anweisungen zur Messung der Wärmeleitfähigkeit in Nanofluiden publiziert. All diese Messungen und Charakterisierungen sollten unter Beachtung des FAIR Prinzips durchgeführt werden [230]. FAIR steht für Findable - Accessible - Interoperable - Reusable und beschreibt die Art und Weise, wie Daten einer Publikation anderen zugänglich gemacht werden sollten, um einen Austausch untereinander zu ermöglichen und zu garantieren. Hierdurch kann die Forschung in den einzelnen Bereichen vorgebracht werden, da nur durch einen Austausch, ganz im Sinne einer Publikation, Fortschritt erzielt werden kann.

Das Potential von Nanofluiden ist hinsichtlich der bekannten Daten als mäßig einzuschätzen. Im Durchschnitt zeigen die Nanofluide - je nach Material, Konzentration und Temperatur - Erhöhungen der Wärmeleitfähigkeit von $k_{eff} = 1.1 - 1.3$. Dem stehen zum einen die teils unbekannte Stabilität und Agglomeration der Nanofluide gegenüber. Des Weiteren muss mit dieser Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit einer (mindestens) geringen Erhöhung der Viskosität gerechnet werden, welches zu einer Erhöhung der Pumpleistung des Wärmeübertragers führt. Damit Nanofluide letztlich in Anwendung mit den bisherigen (reinen) Fluiden in Konkurrenz treten können, muss die Erhöhung der Pumpleistung (und anderer hier nicht genannter Faktoren) in Relation gesehen niedriger sein. Ein Vergleich über die Mouromtseff Zahl (Mo), welche

die Wärmetransfereigenschaften des Fluides beschreibt, ist hierbei möglich [49]. Die Effizienz ist es letztlich, die dieses bewertet, und zeigt, ob die Anwendung von Nanofluiden einen Fortschritt in Bezug auf Wärmeübertrager bringen.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Nanofluide wird aber durchaus immer wieder der Faktor der Streuung in den Daten erkennbar. Die variierende Stabilität, ausgelöst durch Agglomeration der Nanopartikel ist vorherrschend in den Dispersionen und resultiert in Variation der Wärmeleitfähigkeit. Solange die notwendigen Charakterisierungen und die sorgsame Messung der Wärmeleitfähigkeit nicht als selbstverständlich gesehen werden, wie es aus den verschiedenen Publikationen herauslesbar scheint, kann die Forschung an Nanofluiden nicht in die Applikation in Wärmeübertragern übertragen werden. Hierbei würden sich die Fehler nur weiter reproduzieren. Es ist denkbar, eine erneute Benchmarkstudie anzulegen, in welcher die genannten notwendigen Charakterisierungsschritte vorgegeben werden. Des Weiteren sollten verschiedene Messfehler vermieden werden, ganz analog zu den genannten Publikationen über die Messung der Wärmeleitfähigkeit in Nanofluiden. Ziel sollte es sein, die Streuung innerhalb der Daten auf ein Mindestmaß zu reduzieren, welches in anderen analytischen Messmethoden der Fall ist. Des Weiteren sollte der Austausch der Daten analog zum FAIR Prinzip und der Publikation in Datenbanken, wie von Mondejar et al. [227] beschrieben, gefördert werden. Dieses könnte weitere Fehler in der Datenaufnahme verhindern.

Die Verwendung von statistischen Methoden wie insbesondere in Kapitel 6 den linear gemischten Modellen hat gezeigt, dass die Datenlage an experimentellen Messungen zur Wärmeleitfähigkeit in Nanofluiden in Kontext gesetzt werden kann. Die Streuung der Daten wird sichtbarer und wahrscheinlich grundlegende Phänomene, die Auswirkung auf die Messergebnisse haben, können charakterisiert werden. Des Weiteren zeigt sich besonders über die Gruppierung der Daten anhand der Publikation, dass systematische Messfehler der einzelnen Studien eliminiert werden können. Die Sensitivitätsanalysen, wie zum Beispiel über Restriktion der Datensets, lassen Aussagen über Trends innerhalb der Daten zu, welche weiter verfolgt werden können. Gleichzeitig zeigt es, zum Beispiel bei den ausschließlich mit Zeta-Potential gemessenen Daten, dass die Streuung innerhalb der Daten reduzierbar ist.

Die Anwendung von statistischen Analysen im Kontext von experimentellen, analytischen Messungen (unabhängig vom Thema Nanofluide) scheint weniger üblich. Der hauptsächliche Grund scheint die Erstellung von Datenbanken aus den experimentellen Messdaten. Hinsichtlich der Veröffentlichung und dem Austausch weiterer Daten in Datenbanken und Repositories mitsamt der Veröffentlichung wird dieser Punkt zugänglicher. Dies eröffnet langfristig auch die Verwendung von künstlicher Intelligenz zum Finden von Zusammenhängen und Trends innerhalb von Daten. Vorausgesetzt die experimentellen Messungen erfolgen unter einheitlichen Standards. Letztlich zeigt sich erneut, dass der Austausch untereinander den Fortschritt innerhalb der Forschung bestimmt.

Tabellenverzeichnis

4.1	Ergebnisse der linearen Regression für alle Daten in H ₂ O	27
4.2	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für alle Daten in H ₂ O	28
4.3	Ergebnisse der linearen Regression (Gl. 4.1 und 4.2) für alle Daten in H ₂ O	29
4.4	Häufigkeitsverteilung der eingesetzten Variablen für Al ₂ O ₃ , TiO ₂ und CuO	30
4.5	Ergebnisse der linearen Regression für Al ₂ O ₃	35
4.6	Ergebnisse der linearen Regression für Al ₂ O ₃ (ohne Surfactanten)	35
4.7	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für Al ₂ O ₃	37
4.8	Ergebnisse der linearen Regression für TiO ₂	37
4.9	Ergebnisse der linearen Regression für TiO ₂ (ohne Surfactanten)	38
4.10	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für TiO ₂	39
4.11	Ergebnisse der linearen Regression für CuO	39
4.12	Ergebnisse der linearen Regression für CuO (ohne Surfactanten)	40
4.13	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für CuO	41
4.14	Ergebnisse der linearen Regression für Cu	42
4.15	Ergebnisse der linearen Regression für Cu (Ausschluss von Liu)	43
4.16	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für Cu	44
4.17	Ergebnisse der linearen Regression für SiO ₂	45
4.18	Ergebnisse der Regression $\beta_0 = 1$ für SiO ₂	46
4.19	Ergebnisse der linearen Regression für SiC	46
4.20	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für SiC	47
5.1	Ergebnisse der linearen Regression für alle Daten in EG	60
5.2	Ergebnisse der Regression $\beta_0 = 1$ für alle Daten in EG	61
5.3	Ergebnisse der linearen Regression für Al ₂ O ₃	63
5.4	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für Al ₂ O ₃	64
5.5	Ergebnisse der linearen Regression für TiO ₂	65
5.6	Ergebnisse der linearen Regression für TiO ₂ (Ausschluss Rubasingh und Leena)	65
5.7	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für TiO ₂	66
5.8	Ergebnisse der linearen Regression für CNT	67
5.9	Ergebnisse der linearen Regression für CNT (Ausschluss Amiri)	68
5.10	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für CNT	69
5.11	Ergebnisse der linearen Regression für CuO	69
5.12	Ergebnisse der linearen Regression für CuO (Ausschluss Karthikeyan und Kazemi)	70
5.13	Ergebnisse der Regression mit $\beta_0 = 1$ für CuO	71
6.1	Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen für alle Daten in kombinierter Datenbank	77
6.2	Ergebnisse der linearen Regressionen für das marginale Modell in H ₂ O	78
6.3	Ergebnisse der linearen Regressionen für das marginale Modell in EG	79

Tabellenverzeichnis

6.4	Ergebnisse der linearen Regression für das Material Al ₂ O ₃	83
6.5	Ergebnisse der linearen Regression für das Material TiO ₂	84
6.6	Ergebnisse der linearen Regression für das Material CuO	86
6.7	Ergebnisse der linearen Regression für das Surfactanten Modell	87
6.8	Ergebnisse der linearen Regression für das Zeta-Potential Modell	89
7.1	Deskriptive Statistik für Wasser-basierte Nanofluide der Variablen Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur, Größe unter Angabe des Minimums, Mittelwerts, Maximums und 1. - 3. Quartils.	xl
7.2	Deskriptive Statistik für Wasser-basierte Nanofluide der Variablen Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur, Größe unter Angabe des Minimums, Mittelwerts, Maximums und 1. - 3. Quartils.	xli
7.3	Deskriptive Statistik für Ethylenglykol-basierte Nanofluide der Variablen Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur, Größe unter Angabe des Minimums, Mittelwerts, Maximums und 1. - 3. Quartils.	xlii

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Materialien	2
1.2	Anzahl an Publikationen zu dem Stichwort “nanofluids”	3
2.1	Skizze zur Effektiven Medium Theorie nach Maxwell	8
2.2	Visualisierung der Wärmeübertragung in Nanofluiden in den H-S Grenzen . . .	9
2.3	Darstellung von Maxwells EMT und der Linearisierungen in Abhängigkeit der Konzentration φ	10
2.4	Schematischer Aufbau der elektrischen Doppelschicht	12
4.1	Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen in H2O	26
4.2	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für alle Datenpunkte . .	27
4.3	Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen in H2O . .	31
4.3	Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen in H2O . .	32
4.4	Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen für Surfactant- basierte Daten in H2O	33
4.4	Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen für Surfactant- basierte Daten in H2O	34
4.5	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für Al2O3	36
4.6	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für TiO2	38
4.7	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für CuO	40
4.8	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für Cu	42
4.9	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für SiO2	45
4.10	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für SiC	47
4.11	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_φ	48
4.12	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_T	49
4.13	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_S	50
4.14	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_i der Regression mit $\beta_0 = 1$	53
4.14	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_i der Regression mit $\beta_0 = 1$	54
4.15	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_φ unter Restriktion der Konzentration	55
5.1	Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen in EG	59
5.2	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für alle Datenpunkte . .	60
5.3	Materialabhängige Häufigkeitsverteilungen der eingesetzten Variablen in EG . .	62
5.4	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für Al2O3	63
5.5	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für TiO2	66
5.6	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für CNT	67

Abbildungsverzeichnis

5.7	Experimentelle versus modellierte Wärmeleitfähigkeit für CuO	70
5.8	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_φ	72
5.9	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_T	73
5.10	Wärmeleitfähigkeiten k_p der Materialien gegen Parameter β_S	74
6.1	Varianzen des zufälligen Effektes σ_{ID}^2	80
6.2	Residuen der Regression gegen die vorhergesagten Werte (marginale Modell) .	81
6.3	Varianzen der zufälligen Effekte für Surfactanten	88
6.4	Varianzen des zufälligen Effektes σ_{ID}^2 für Zeta-Potential	90
6.5	Residuen der Regression gegen die vorhergesagten Werte (Zeta-Potential Modell)	91

Literaturverzeichnis

- [1] Theodore L. Bergman, Adrienne S. Lavine, Frank P. Incropera, and David P. DeWitt. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley, Hoboken, New Jersey, 8. edition edition, 2018. ISBN 978-1-119-35388-1.
- [2] Wolfgang Polifke and Jan Kopitz. *Wärmeübertragung : Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Pearson Studium, München [u.a.], 2., aktualisierte aufl. edition, 2009. ISBN 9783827373496.
- [3] Yeram Sarkis Touloukian. *Thermal conductivity, Nonmetallic solids*. Thermophysical properties of matter ; Vol. 2. IFI/Plenum, New York, 1970. ISBN 0306670224 and 97803066702210.
- [4] Yeram Sarkis Touloukian. *Thermal conductivity, Metallic elements and alloys*. Thermophysical properties of matter ; Vol. 1. IFI/Plenum, New York, 1970. ISBN 0306670216 and 9780306670213.
- [5] Yeram Sarkis Touloukian. *Thermal conductivity, Nonmetallic liquids and gases*. Thermophysical properties of matter ; Vol. 3. IFI/Plenum, New York, 1970. ISBN 0306670232 and 9780306670237.
- [6] Maria L. V. Ramires, Carlos A. Nieto de Castro, Yuchi Nagasaka, Akira Nagashima, Marc J. Assael, and William A. Wakeham. Standard reference data for the thermal conductivity of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(3):1377–1381, 1995. doi: 10.1063/1.555963.
- [7] Carl L. Yaws. Thermal conductivity graphs for c1to c4 compounds. In *Organic Compounds C1 to C4*, volume 1 of *Handbook of Thermal Conductivity*, pages 1–323. Gulf Professional Publishing, 1995. doi: [https://doi.org/10.1016/S1874-8783\(06\)80054-1](https://doi.org/10.1016/S1874-8783(06)80054-1).
- [8] Zhidong Han and Alberto Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36(7):914–944, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>.
- [9] J. C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press, 2 edition, 1881.
- [10] S U S Choi and Jeffrey Eastman. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 66, 1995.
- [11] S Lee, S U.-S. Choi, S Li, and J A Eastman. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, 121(2):280–289, 1999. doi: 10.1115/1.2825978.
- [12] Clarivate. Certain data included herein are derived from clarivate web of science, 2023.

- [13] Robert Taylor, Sylvain Coullombe, Todd Otanicar, Patrick Phelan, Andrey Gunawan, Wei Lv, Gary Rosengarten, Ravi Prasher, and Himanshu Tyagi. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 113(1): 011301, 2013. doi: 10.1063/1.4754271.
- [14] Raghu Gowda, Hongwei Sun, Pengtao Wang, Majid Charmchi, Fan Gao, Zhiyong Gu, and Bridgette Budhlall. Effects of Particle Surface Charge, Species, Concentration, and Dispersion Method on the Thermal Conductivity of Nanofluids. *Advances In Mechanical Engineering*, 2010. doi: 10.1155/2010/807610.
- [15] Jing Fan and Liqiu Wang. Heat conduction in nanofluids: Structure–property correlation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(19):4349–4359, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.05.009>.
- [16] Ji-Hwan Lee, Seung-Hyun Lee, and Seok Pil Jang. Do temperature and nanoparticle size affect the thermal conductivity of alumina nanofluids? *Applied Physics Letters*, 104(16): 161908, 2014. doi: 10.1063/1.4872164.
- [17] R Gangadevi, B K Vinayagam, and S Senthilraja. Effects of sonication time and temperature on thermal conductivity of CuO/water and Al₂O₃/water nanofluids with and without surfactant. *Materials Today: Proceedings*, 5(2, Part 3):9004–9011, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.347>.
- [18] V Mikkola, S Puupponen, H Granbohm, K Saari, T Ala-Nissila, and A Seppälä. Influence of particle properties on convective heat transfer of nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 124:187–195, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.10.015>.
- [19] Sarit Kumar Das, Nandy Putra, Peter Thiesen, and Wilfried Roetzel. Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids. *Journal of Heat Transfer*, 125(4):567–574, 2003. doi: 10.1115/1.1571080.
- [20] Chan Hee Chon, Kenneth D Kihm, Shin Pyo Lee, and Stephen U S Choi. Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (Al₂O₃) thermal conductivity enhancement. *Applied Physics Letters*, 87(15):153107, 2005. doi: 10.1063/1.2093936.
- [21] Calvin H Li and G P Peterson. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids). *Journal of Applied Physics*, 99(8):84314, 2006. doi: 10.1063/1.2191571.
- [22] Calvin H Li and G P Peterson. The effect of particle size on the effective thermal conductivity of Al₂O₃-water nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 101(4):44312, 2007. doi: 10.1063/1.2436472.
- [23] Jacopo Buongiorno, David C Venerus, Naveen Prabhat, Thomas McKrell, Jessica Townsend, Rebecca Christianson, Yuriy V Tolmachev, Pawel Keblinski, Lin-wen Hu, Jorge L Alvarado, In Cheol Bang, Sandra W Bishnoi, Marco Bonetti, Frank Botz, Anselmo Cecece, Yun Chang, Gang Chen, Haisheng Chen, Sung Jae Chung, Minking K Chyu, Sarit K Das, Roberto Di Paola, Yulong Ding, Frank Dubois, Grzegorz Dzido, Jacob Eapen, Werner Escher, Denis Funfschilling, Quentin Galand, Jinwei Gao, Patricia E Gharagozloo, Kenneth E Goodson, Jorge Gustavo Gutierrez, Haiping Hong, Mark Horton, Kyo Sik Hwang, Carlo S Iorio, Seok Pil Jang, Andrzej B Jarzebski, Yiran Jiang, Liwen Jin, Ste-

- phan Kabelac, Aravind Kamath, Mark A Kedzierski, Lim Geok Kieng, Chongyoun Kim, Ji-Hyun Kim, Seokwon Kim, Seung Hyun Lee, Kai Choong Leong, Indranil Manna, Bruno Michel, Rui Ni, Hrishikesh E Patel, John Philip, Dimos Poulidakos, Cecile Reynaud, Raffaele Savino, Pawan K Singh, Pengxiang Song, Thirumalachari Sundararajan, Elena Timofeeva, Todd Tritcak, Aleksandr N Turanov, Stefan Van Vaerenbergh, Dongsheng Wen, Sanjeeva Witharana, Chun Yang, Wei-Hsun Yeh, Xiao-Zheng Zhao, and Sheng-Qi Zhou. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 106(9):94312, 2009. doi: 10.1063/1.3245330.
- [24] Bock Choon Pak and Young I Cho. Hydrodynamic And Heat Transfer Study Of Dispersed Fluids With Submicron Metallic Oxide Particles. *Experimental Heat Transfer*, 11(2):151–170, 1998. doi: 10.1080/08916159808946559.
- [25] J A Eastman, S U S Choi, S Li, W Yu, and L J Thompson. Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 78(6):718–720, 2001. doi: 10.1063/1.1341218.
- [26] J A Eastman, S R Phillpot, S U S Choi, and P Keblinski. Thermal Transport In Nanofluids. *Annual Review of Materials Research*, 34(1):219–246, 2004. doi: 10.1146/annurev.matsci.34.052803.090621.
- [27] J Buongiorno. Convective Transport in Nanofluids. *Journal of Heat Transfer*, 128(3):240–250, 2005. doi: 10.1115/1.2150834.
- [28] Pawel Keblinski, Ravi Prasher, and Jacob Eapen. Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over? *Journal of Nanoparticle Research*, 10(7):1089–1097, 2008. doi: 10.1007/s11051-007-9352-1.
- [29] Khalil Khanafer and Kambiz Vafai. A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(19):4410–4428, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.048>.
- [30] Peter Vadasz. Heat Conduction in Nanofluid Suspensions. *Journal of Heat Transfer*, 128(5):465–477, 2005. doi: 10.1115/1.2175149.
- [31] M H Buschmann, R Azizian, T Kempe, J E Juliá, R Martínez-Cuenca, B Sundén, Z Wu, A Seppälä, and T Ala-Nissila. Correct interpretation of nanofluid convective heat transfer. *International Journal of Thermal Sciences*, 129:504–531, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.11.003>.
- [32] Ravi Prasher, William Evans, Paul Meakin, Jacob Fish, Patrick Phelan, and Pawel Keblinski. Effect of aggregation on thermal conduction in colloidal nanofluids. *Applied Physics Letters*, 89(14):143119, 2006. doi: 10.1063/1.2360229.
- [33] Ibai Mugica and Sébastien Poncet. A critical review of the most popular mathematical models for nanofluid thermal conductivity. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(5):113, 2020. doi: 10.1007/s11051-020-4776-y.
- [34] M Jama, T Singh, S M Gamaleldin, M Koc, A Samara, R J Isaifan, and M A Atieh. Critical Review on Nanofluids: Preparation, Characterization, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016. doi: 10.1155/2016/6717624.
- [35] Inês Gonçalves, Reinaldo Souza, Gonçalo Coutinho, João Miranda, Ana Moita, José Eduardo Pereira, António Moreira, and Rui Lima. Thermal conductivity of na-

- nofluids: A review on prediction models, controversies and challenges. *Applied Sciences*, 11(6), 2021. doi: 10.3390/app11062525.
- [36] Mohammad Hemmat Esfe, Hadi Rostamian, Davood Toghraie, and Wei-Mon Yan. Using artificial neural network to predict thermal conductivity of ethylene glycol with alumina nanoparticle. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(2):643–648, 2016. doi: 10.1007/s10973-016-5506-7.
- [37] Yuguo Gao, Haochang Wang, Agus P Sasmito, and Arun S Mujumdar. Measurement and modeling of thermal conductivity of graphene nanoplatelet water and ethylene glycol base nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 123:97–109, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.02.089>.
- [38] Amir Hussein Saeedi, Mohammad Akbari, and Davood Toghraie. An experimental study on rheological behavior of a nanofluid containing oxide nanoparticle and proposing a new correlation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 99:285–293, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.02.018>.
- [39] Ravi Agarwal, Kamalesh Verma, Narendra Kumar Agrawal, and Ramvir Singh. Comparison of Experimental Measurements of Thermal Conductivity of Fe₂O₃ Nanofluids Against Standard Theoretical Models and Artificial Neural Network Approach. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28(8):4602–4609, 2019. doi: 10.1007/s11665-019-04202-z.
- [40] Ibrahim Olanrewaju Alade, Mohd Amiruddin Abd Rahman, and Tawfik A. Saleh. Modeling and prediction of the specific heat capacity of Al₂O₃/water nanofluids using hybrid genetic algorithm/support vector regression model. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 17:103–111, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.12.001>.
- [41] Mahdi Ramezanizadeh and Mohammad Alhuyi Nazari. Modeling thermal conductivity of Ag/water nanofluid by applying a mathematical correlation and artificial neural network. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 14(4):468–474, 2019. doi: 10.1093/ijlct/ctz030.
- [42] Mohammad Hemmat Esfe and Masoud Afrand. Predicting thermophysical properties and flow characteristics of nanofluids using intelligent methods: focusing on ANN methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140(2):501–525, 2020. doi: 10.1007/s10973-019-08789-2.
- [43] Rasikh Tariq, Yasir Hussain, Nadeem Ahmed Sheikh, Kamran Afaq, and Hafiz Muhammad Ali. Regression-Based Empirical Modeling of Thermal Conductivity of CuO-Water Nanofluid using Data-Driven Techniques. *International Journal of Thermophysics*, 41(4):43, 2020. doi: 10.1007/s10765-020-2619-9.
- [44] J. Tielke, M. Maas, M. Castillo, K. Rezwan, and M. Avila. Statistical analysis of thermal conductivity experimentally measured in water-based nanofluids. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 477(2250):20210222, 2021. doi: 10.1098/rspa.2021.0222.
- [45] Julia Tielke and Marc Avila. Statistical analysis of thermal conductivity experimentally measured in ethylene glycol-based nanofluids. In *Proceedings of the 15th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, volume 15, page 2023–2028. HEFAT, 2021.

- [46] Nikolaus Hannoschöck. *Wärmeleitung und -transport*. Springer Vieweg Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018. ISBN 978-3-662-57571-0. URL <https://doi.org/10.1007/978-3-662-57572-7>.
- [47] Thomas Wetzel Peter Böckh. *Wärmeübertragung*. Springer Vieweg Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 6 edition, 2015. ISBN 978-3-662-44477-1. URL <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44477-1>.
- [48] Andreas Moschallski Heinz Herwig. *Wärmeübertragung*. Springer Vieweg Wiesbaden, Wiesbaden, 4 edition, 2019. ISBN 978-3-658-26400-0. URL <https://doi.org/10.1007/978-3-658-26401-7>.
- [49] I.E. Mouromtseff. Water and forced-air cooling of vacuum tubes nonelectronic problems in electronic tubes. *Proceedings of the IRE*, 30(4):190–205, 1942. doi: 10.1109/JRPROC.1942.234654.
- [50] Nizar Bouguerra, Sébastien Poncet, and Said Elkoun. Dispersion regimes in alumina/water-based nanofluids: Simultaneous measurements of thermal conductivity and dynamic viscosity. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 92: 51–55, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2018.02.015>.
- [51] Tuck C Choy. *Effective medium theory: principles and applications*. International series of monographs on physics. Oxford University Press, second edition edition, 2016.
- [52] Seung-Hyun Lee and Seok Pil Jang. Mechanisms and Models of Thermal Conductivity in Nanofluids. In *Heat Transfer Enhancement with Nanofluids*, chapter 3, pages 73 – 102. CRC Press, 1 edition, 2015.
- [53] Jacob Eapen, Ju Li, and Sidney Yip. Beyond the Maxwell limit: Thermal conduction in nanofluids with percolating fluid structures. *Physical Review E*, 76(6):62501, 2007. doi: 10.1103/PhysRevE.76.062501.
- [54] Z Hashin and S Shtrikman. A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. *Journal of Applied Physics*, 33(10):3125–3131, 1962. doi: 10.1063/1.1728579.
- [55] Jacob Eapen, Roberto Rusconi, Roberto Piazza, and Sidney Yip. The Classical Nature of Thermal Conduction in Nanofluids. *Journal of Heat Transfer*, 132(10):102402–102414, 2010. doi: 10.1115/1.4001304.
- [56] Anthony R. West. *Solid state chemistry and its applications*. ProQuest Ebook Central. Wiley, Chichester, 2. ed., student ed. edition, 2014. Includes index. - Description based on print version record.
- [57] Dhinesh Kumar Devendiran and Valan Arasu Amirtham. A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60:21–40, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.055>.
- [58] R B Ganvir, P V Walke, and V M Kriplani. Heat transfer characteristics in nanofluid—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75:451–460, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.010>.
- [59] Karen Cagua, Robison Buitrago-Sierra, Bernardo Herrera, Elizabeth Pabon, and S. M. Sohel Murshed. Nanofluids’ stability effects on the thermal performance of heat pi-

- pes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(4):1597–1614, 2019. doi: 10.1007/s10973-018-7787-5.
- [60] Brian L Cushing, Vladimir L Kolesnichenko, and Charles J O’Connor. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9): 3893–3946, 2004. ISSN 0009-2665. doi: 10.1021/cr030027b.
- [61] Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, and Taeghwan Hyeon. Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle. *Angewandte Chemie*, 119(25):4714–4745, 2007. ISSN 0044-8249. doi: 10.1002/ange.200603148.
- [62] Nicola Pinna and Markus Niederberger. Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(29):5292–5304, 2008. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200704541>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200704541>.
- [63] Suhaib Umer Ilyas, Rajashekhar Pendyala, and Narahari Marneni. Preparation, sedimentation, and agglomeration of nanofluids. *Chemical Engineering & Technology*, 37(12):2011–2021, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201400268>.
- [64] M. Leena and S. Srinivasan. Synthesis and ultrasonic investigations of titanium oxide nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*, 206:103–109, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.001>.
- [65] Bernardo Buonomo, Oronzio Manca, Lorenzo Marinelli, and Sergio Nardini. Effect of temperature and sonication time on nanofluid thermal conductivity measurements by nano-flash method. *Applied Thermal Engineering*, 91:181–190, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.07.077>.
- [66] Asif Afzal, Ibrahim Nawfal, I M Mahbubul, and Sunil Siddalingappa Kumbar. An overview on the effect of ultrasonication duration on different properties of nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018. doi: 10.1007/s10973-018-7144-8.
- [67] Sarah Neumann, Sarah Grotheer, Julia Tielke, Imke Schrader, Jonathan Quinson, Alessandro Zana, Mehtap Oezaslan, Matthias Arenz, and Sebastian Kunz. Nanoparticles in a box: a concept to isolate, store and re-use colloidal surfactant-free precious metal nanoparticles. *J. Mater. Chem. A*, 5(13):6140–6145, 2017. doi: 10.1039/C7TA00628D.
- [68] Laurier L. Schramm. *Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols*. Wiley-VCH, Weinheim, 2 edition, 2014. ISBN 978-3-527-33706-4.
- [69] T. M. Koller, F. E. Berger Bioucas, and A. P. Fröba. Thermal Conductivity of Nanofluids – Experiments, Models, and their Advancements. In *Fundamentals and Transport Properties of Nanofluids*. The Royal Society of Chemistry, 2022. ISBN 978-1-83916-419-4. doi: 10.1039/9781839166457-00197.
- [70] Thomas M Riddick. *Control of colloid stability through zeta potential*. Livingston, Wynnewood, Pa, 1968. ISBN 3540425470 and 9783540425472 and 9783540425472.
- [71] Sabrina L J Thomä, Sebastian W Krauss, Mirco Eckardt, Phil Chater, and Miriam Zobel. Atomic insight into hydration shells around faceted nanoparticles. *Nature Communications*, 10(1):995, 2019. doi: 10.1038/s41467-019-09007-1. URL <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09007-1>.

- [72] D. Fennell Evans and Hakan Wennerström. *The colloidal domain : where physics, chemistry, biology, and technology meet*. Advances in interfacial engineering series. VCH, New York, 1994. ISBN 0471185647 and 1560815256 and 9781560815259.
- [73] Zhou Mingzheng, Xia Guodong, Li Jian, Chai Lei, and Zhou Lijun. Analysis of factors influencing thermal conductivity and viscosity in different kinds of surfactant solutions. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 36:22–29, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.07.014>.
- [74] Hans-Dieter Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer, Berlin, 2002. ISBN 3540425470.
- [75] Sergio Bobbo and Laura Fedele. Experimental Methods for the Characterization of Thermophysical Properties of Nanofluids. In *Heat Transfer Enhancement with Nanofluids*, chapter 4, pages 103 – 130. CRC Press, 1 edition, 2015.
- [76] Carlos A. Nieto de Castro and Maria Jose V. Lourenco. Towards the correct measurement of thermal conductivity of ionic melts and nanofluids. *Energies*, 13(1), 2020. doi: 10.3390/en13010099.
- [77] Carlos A. Nieto de Castro, Salomé I. C. Vieira, Maria J. Lourenco, and S. M. Sohel Mursheed. Understanding stability, measurements, and mechanisms of thermal conductivity of nanofluids. *Journal of Nanofluids*, 6(5):804–811, 2017. doi: doi:10.1166/jon.2017.1388.
- [78] Tang Tsz Loong and Hamidon Salleh. A review on measurement techniques of apparent thermal conductivity of nanofluids. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 226:012146, 2017. doi: 10.1088/1757-899x/226/1/012146. URL <https://doi.org/10.1088/1757-899x/226/1/012146>.
- [79] MLV Ramires and CA Nieto de Castro. Uncertainty and performance of the transient hot wire method. In *Proceedings of the Tempmeke*, 2001.
- [80] Konstantinos D Antoniadis, Georgia J Tertsinidou, Marc J Assael, and William A Wakeham. Necessary Conditions for Accurate, Transient Hot-Wire Measurements of the Apparent Thermal Conductivity of Nanofluids are Seldom Satisfied. *International Journal of Thermophysics*, 37(8):78, 2016. doi: 10.1007/s10765-016-2083-8.
- [81] Edward L. Cussler. *Diffusion : mass transfer in fluid systems*. Cambridge series in chemical engineering. Cambridge Univ. Press, Cambridge [u.a.], 2. ed., reprint edition, 2000. ISBN 0521450780 and 0521564778 and 9780521564779. URL <https://suche.suub.uni-bremen.de/peid=B33145692>.
- [82] Konstantinos D Antoniadis, Marc J Assael, and William A Wakeham. Transport properties of fluids. *Chem. Eng. Chem. Process Technol*, pages 1–15, 2009.
- [83] Ludwig Fahrmeir, Christian Heumann, Rita Künstler, Iris Pigeot, and Gerhard Tutz. *Statistik : Der Weg zur Datenanalyse*. Springer-Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin, 8., überarbeitete und ergänzte auflage edition, 2016. ISBN 9783662503720. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-50372-0>.
- [84] Jürgen Janssen and Wilfried Laatz. *Statistische Datenanalyse mit SPSS : eine anwendungsorientierte Einführung in das Basissystem und das Modul Exakte Tests*. Springer Gabler, Berlin, 9., überarbeitete und erweiterte auflage edition, 2017. ISBN 9783662534779. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-53477-9>. 1 Online-

Ressource (xv, 838 S.) : Illustrationen.

- [85] Ansgar Steland. *Basiswissen Statistik : Kompaktkurs für Anwender aus Wirtschaft, Informatik und Technik*. Springer-Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin, 4., überarbeitete auflage edition, 2016. ISBN 9783662499481. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-49948-1>.
- [86] Brady T. West, Kathleen B. Welch, Brenda W. Gillespie, and Andrzej T. Galecki. *Linear mixed models : a practical guide using statistical software*. CRC Press, Boca Raton, second edition edition, 2015. ISBN 9781466560994.
- [87] Helmut Pruscha. *Statistisches Methodenbuch : Verfahren, Fallstudien, Programmcodes*. Statistik und ihre Anwendungen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006. ISBN 9783540293057. URL <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-29305-1>.
- [88] Charles E. McCulloch, S. R. Searle, and John M. Neuhaus. *Generalized, linear, and mixed models*. Wiley series in probability and statistics. John Wiley & Sons, Hoboken, second edition edition, 2008. ISBN 9780470073711.
- [89] Michael P Beck, Yanhui Yuan, Pramod Warriar, and Aryn S Teja. The effect of particle size on the thermal conductivity of alumina nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5):1129–1136, 2009. doi: 10.1007/s11051-008-9500-2.
- [90] James Bowers, Hui Cao, Geng Qiao, Qi Li, Gan Zhang, Ernesto Mura, and Yulong Ding. Flow and heat transfer behaviour of nanofluids in microchannels. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28(2):225–234, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.03.005>.
- [91] M Chandrasekar and S Suresh. Experiments To Explore The Mechanisms Of Heat Transfer In Nanocrystalline Alumina/Water Nanofluid Under Laminar And Turbulent Flow Conditions. *Experimental Heat Transfer*, 24(3):234–256, 2011. doi: 10.1080/08916152.2010.523809.
- [92] T A El-Brolosy and O Saber. Non-intrusive method for thermal properties measurement of nanofluids. *Experimental Thermal And Fluid Science*, 44:498–503, 2013. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2012.08.011.
- [93] Mohammad Hemmat Esfe, Seyfolah Saedodin, Omid Mahian, and Somchai Wongwises. Thermal conductivity of Al₂O₃/water nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(2):675–681, 2014. doi: 10.1007/s10973-014-3771-x.
- [94] M M Heyhat, F Kowsary, A M Rashidi, S Alem Varzane Esfehiani, and A Amrollahi. Experimental investigation of turbulent flow and convective heat transfer characteristics of alumina water nanofluids in fully developed flow regime. *International Communications in Heat And Mass Transfer*, 39(8):1272–1278, 2012. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.06.024.
- [95] C J Ho and Y J Lin. Turbulent forced convection effectiveness of alumina-water nanofluid in a circular tube with elevated inlet fluid temperatures: An experimental study. *International Communications In Heat And Mass Transfer*, 57:247–253, 2014. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.08.017.
- [96] Jonggan Hong and Dongsik Kim. Effects of aggregation on the thermal conductivity of alumina/water nanofluids. *Thermochimica Acta*, 542(SI):28–32, 2012. doi: 10.1016/j.tca.

2011.12.019.

- [97] Fabrizio Iacobazzi, Marco Milanese, Gianpiero Colangelo, Mauro Lomascolo, and Arturo de Risi. An explanation of the Al₂O₃ nanofluid thermal conductivity based on the phonon theory of liquid. *Energy*, 116(1):786–794, 2016. doi: 10.1016/j.energy.2016.10.027.
- [98] M H Kayhani, M Nazari, H Soltanzadeh, M M Heyhat, and F Kowsary. Experimental analysis of turbulent convective heat transfer and pressure drop of Al₂O₃/water nanofluid in horizontal tube. *Micro & Nano Letters*, 7(3):223–227, 2012. doi: 10.1049/mnl.2011.0706.
- [99] Seokwon Kim, Chongyoun Kim, Wook-Hyun Lee, and Seong-Ryong Park. Rheological properties of alumina nanofluids and their implication to the heat transfer enhancement mechanism. *Journal of Applied Physics*, 110(3):034316, 2011. doi: 10.1063/1.3622513.
- [100] Nishant Kumar, Shriram S Sonawane, and Shirish H Sonawane. Experimental study of thermal conductivity, heat transfer and friction factor of Al₂O₃ based nanofluid. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 90:1–10, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.10.001>.
- [101] S M S Murshed, K C Leong, and C Yang. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 47(5):560–568, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2007.05.004>.
- [102] Vipin Nair, A D Parekh, and P R Tailor. Water-based Al₂O₃, CuO and TiO₂ nanofluids as secondary fluids for refrigeration systems: a thermal conductivity study. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40(5):262, 2018. doi: 10.1007/s40430-018-1177-6.
- [103] Dong-Wook Oh, Ankur Jain, John K Eaton, Kenneth E Goodson, and Joon Sik Lee. Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3 ω method. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 29(5):1456–1461, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2008.04.007>.
- [104] Binglu Ruan and Anthony M Jacobi. Investigation on Intertube Falling-Film Heat Transfer and Mode Transitions of Aqueous-Alumina Nanofluids. *Journal Of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 133(5), 2011. doi: 10.1115/1.4002980.
- [105] V Ya. Rudyak, A V Minakov, and S L Krasnolutskii. Physics and mechanics of heat exchange processes in nanofluid flows. *Physical Mesomechanics*, 19(3):298–306, 2016. doi: 10.1134/S1029959916030085.
- [106] Z Said, M H Sajid, R Saidur, N A Rahim, and M H U Bhuiyan. Rheological behaviour and the hysteresis phenomenon of Al₂O₃ nanofluids. *Material Research Innovations*, 18(S6):47–50, 2014. doi: 10.1179/1432891714Z.000000000930.
- [107] Tun-Ping Teng, Yi-Hsuan Hung, Tun-Chien Teng, Huai-En Mo, and How-Gao Hsu. The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity. *Applied Thermal Engineering*, 30(14):2213–2218, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.05.036>.
- [108] Adnan Topuz, Tahsin Engin, A Alper Özalp, Beytullah Erdoğan, Serdar Mert, and Alper Yeter. Experimental investigation of optimum thermal performance and pressure drop of water-based Al₂O₃, TiO₂ and ZnO nanofluids flowing inside a circular microchannel.

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(3):2843–2863, 2018. doi: 10.1007/s10973-017-6790-6.
- [109] Dongsheng Zhu, Xinfang Li, Nan Wang, Xianju Wang, Jinwei Gao, and Hua Li. Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al₂O₃–H₂O nanofluids. *Current Applied Physics*, 9(1):131–139, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.12.008>.
- [110] Honorine Angue Mintsa, Gilles Roy, Cong Tam Nguyen, and Dominique Doucet. New temperature dependent thermal conductivity data for water-based nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(2):363–371, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2008.03.009>.
- [111] Mihir Modi, Prasad Kangude, and Atul Srivastava. Performance evaluation of alumina nanofluids and nanoparticles-deposited surface on nucleate pool boiling phenomena. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 146:118833, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118833>.
- [112] Anwar Gavili and Taghi Isfahani. Experimental investigation of transient heat transfer coefficient in natural convection with Al₂O₃-nanofluids. *Heat and Mass Transfer*, 2019. doi: 10.1007/s00231-019-02752-5.
- [113] Deepak Khurana and Sudhakar Subudhi. Forced convection of Al₂O₃/water nanofluids with simple and modified spiral tape inserts. *Heat and Mass Transfer*, 55(10):2831–2843, 2019. doi: 10.1007/s00231-019-02629-7.
- [114] Hrishikesh E Patel, T Sundararajan, and Sarit K Das. An experimental investigation into the thermal conductivity enhancement in oxide and metallic nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(3):1015–1031, 2010. doi: 10.1007/s11051-009-9658-2.
- [115] Ali Vakilinejad, Mohammad Ali Aroon, Mohammed Al-Abri, Hossein Bahmanyar, Myo Tay Zar Myint, and G Reza Vakili-Nezhaad. Experimental and theoretical investigation of thermal conductivity of some water-based nanofluids. *Chemical Engineering Communications*, 205(5):610–623, 2018. doi: 10.1080/00986445.2017.1407922.
- [116] Pritam Kumar Das, Arnab Kumar Mallik, Ranjan Ganguly, and Apurba Kumar Santra. Stability and thermophysical measurements of TiO₂ (anatase) nanofluids with different surfactants. *Journal of Molecular Liquids*, 254:98–107, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.075>.
- [117] Weerapun Duangthongsuk and Somchai Wongwises. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33(4):706–714, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.01.005>.
- [118] Letícia Raquel Oliveira, Anielle Christine Almeida Silva, Noelio Oliveira Dantas, and Enio P Bandarra Filho. Thermophysical properties of TiO₂-PVA/water nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 115:795–808, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.094>.
- [119] Z Said, R Saidur, A Hepbasli, and N A Rahim. New thermophysical properties of water based TiO₂ nanofluid—The hysteresis phenomenon revisited. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 58:85–95, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.08.034>.

- [120] S Anbu, S Venkatachalapathy, and S Suresh. Convective heat transfer studies on helically corrugated tubes with spiraled rod inserts using TiO₂/DI water nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137(3):849–864, 2019. doi: 10.1007/s10973-019-08008-y.
- [121] Laura Fedele, Laura Colla, and Sergio Bobbo. Viscosity and thermal conductivity measurements of water-based nanofluids containing titanium oxide nanoparticles. *International Journal of Refrigeration*, 35(5):1359–1366, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.03.012>.
- [122] Gurpreet Singh Sokhal, Dasaroju Gangacharyulu, and Vijaya Kumar Bulasara. Influence of copper oxide nanoparticles on the thermophysical properties and performance of flat tube of vehicle cooling system. *Vacuum*, 157:268–276, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.048>.
- [123] Juan-Cheng Yang, Feng-Chen Li, Wen-Wu Zhou, Yu-Rong He, and Bao-Cheng Jiang. Experimental investigation on the thermal conductivity and shear viscosity of viscoelastic-fluid-based nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(11):3160–3166, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.052>.
- [124] X F Li, D S Zhu, X J Wang, N Wang, J W Gao, and H Li. Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H₂O nanofluids. *Thermochimica Acta*, 469(1):98–103, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.01.008>.
- [125] Min-Sheng Liu, Mark Ching-Cheng Lin, C Y Tsai, and Chi-Chuan Wang. Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(17):3028–3033, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.02.012>.
- [126] Michael Saterlie, Huseyin Sahin, Barkan Kavlicoglu, Yanming Liu, and Olivia Graeve. Particle size effects in the thermal conductivity enhancement of copper-based nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):217, 2011. doi: 10.1186/1556-276X-6-217.
- [127] Wenwen Guo, Guoneng Li, Youqu Zheng, and Cong Dong. Measurement of the thermal conductivity of SiO₂ nanofluids with an optimized transient hot wire method. *Thermochimica Acta*, 661:84–97, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.008>.
- [128] Hyun Uk Kang, Sung Hyun Kim, and Je Myung Oh. Estimation of Thermal Conductivity of Nanofluid Using Experimental Effective Particle Volume. *Experimental Heat Transfer*, 19(3):181–191, 2006. doi: 10.1080/08916150600619281.
- [129] Raheem K Ajeel, W.S.-I. Salim, K Sopian, M Z Yusoff, Khalid Hasnan, Adnan Ibrahim, and Ali H A Al-Waeli. Turbulent convective heat transfer of silica oxide nanofluid through corrugated channels: An experimental and numerical study. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 145:118806, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118806>.
- [130] A Mokhtari Ardekani, V Kalantar, and M M Heyhat. Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of Ag/water and SiO₂/water nanofluids flows in helically coiled tubes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137(3):779–790, 2019. doi: 10.1007/s10973-018-08001-x.
- [131] Eyuphan Manay and Emre Mandev. Experimental investigation of mixed convec-

- tion heat transfer of nanofluids in a circular microchannel with different inclination angles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(2):887–900, 2019. doi: 10.1007/s10973-018-7463-9.
- [132] Mousa Rejvani, Ali Alipour, Seyed Masoud Vahedi, Ali J Chamkha, and Somchai Wongwises. Optimal characteristics and heat transfer efficiency of SiO₂/water nanofluid for application of energy devices: A comprehensive study. *International Journal of Energy Research*, 43(14):8548–8571, 2019. doi: 10.1002/er.4854.
- [133] D Singh, E Timofeeva, W Yu, J Routbort, D France, D Smith, and J M Lopez-Cepero. An investigation of silicon carbide-water nanofluid for heat transfer applications. *Journal of Applied Physics*, 105(6):64306, 2009. doi: 10.1063/1.3082094.
- [134] Wenjing Chen, Changjun Zou, Xiaoke Li, and Lu Li. Experimental investigation of SiC nanofluids for solar distillation system: Stability, optical properties and thermal conductivity with saline water-based fluid. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 107:264–270, 2017. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.048.
- [135] O Manna, S Singh, and Gayatri Paul. Enhanced thermal conductivity of nano-SiC dispersed water based nanofluid. *Bulletin of Materials Science*, 35, 2012. doi: 10.1007/s12034-012-0366-7.
- [136] Sneha Ponnada, T Subrahmanyam, and S V Naidu. An experimental investigation on heat transfer and friction factor of Silicon Carbide/water nanofluids in a circular tube. *Energy Procedia*, 158:5156–5161, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.682>.
- [137] Huaqing Xie, J Wang, T Xi, and Y Liu. Thermal Conductivity of Suspensions Containing Nanosized SiC Particles. *International Journal of Thermophysics*, 23(2):571–580, 2002. doi: 10.1023/A:1015121805842.
- [138] Sedong Kim, Baasandulam Tserengombo, Soon-Ho Choi, Jungpil Noh, Sunchul Huh, Byeongkeun Choi, Hanshik Chung, Junhyo Kim, and Hyomin Jeong. Experimental investigation of dispersion characteristics and thermal conductivity of various surfactants on carbon based nanomaterial. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 91:95–102, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.12.011>.
- [139] Aida Nasiri, Mojtaba Shariaty-Niasar, Alimorad Rashidi, Azadeh Amrollahi, and Ramin Khodafarin. Effect of dispersion method on thermal conductivity and stability of nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 35(4):717–723, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.01.006>.
- [140] Qiang Li, Yimin Xuan, and Jian Wang. Experimental investigations on transport properties of magnetic fluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 30(2):109–116, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2005.03.021>.
- [141] Maryam Abareshi, Elaheh K Goharshadi, Seyed Mojtaba Zebarjad, Hassan Khandan Fadafan, and Abbas Youssefi. Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe₃O₄ nanofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(24):3895–3901, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.016>.
- [142] Samaneh Ebrahimi and Seyed Fazlollah Saghravani. Experimental study of the thermal conductivity features of the water based Fe₃O₄/CuO nanofluid. *Heat and Mass Transfer*, 54(4):999–1008, 2018. doi: 10.1007/s00231-017-2188-z.

- [143] L Syam Sundar, Manoj K Singh, and Antonio C M Sousa. Investigation of thermal conductivity and viscosity of Fe₃O₄ nanofluid for heat transfer applications. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 44:7–14, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.02.014>.
- [144] Nasser Zouli, Ibrahim A. Said, and Muthanna Al-Dahhan. Enhancement of thermal conductivity and local heat transfer coefficients using fe₂o₃/water nanofluid for improved thermal desalination processes. *Journal of Nanofluids*, 8(5):1103–1122, 2019. doi: [doi: 10.1166/jon.2019.1653](https://doi.org/10.1166/jon.2019.1653).
- [145] Ho Jin Kim, In Cheol Bang, and Jun Onoe. Characteristic stability of bare Au-water nanofluids fabricated by pulsed laser ablation in liquids. *Optics and Lasers in Engineering*, 47:532–538, 2009. doi: [10.1016/j.optlaseng.2008.10.011](https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.10.011).
- [146] G Paul, T Pal, and I Manna. Thermo-physical property measurement of nano-gold dispersed water based nanofluids prepared by chemical precipitation technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1):434–437, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.086>.
- [147] Naveed Akram, Rad Sadri, S N Kazi, S M Ahmed, M N M Zubir, Mohd Ridha, Manzoore Soudagar, Waqar Ahmed, Mazdak Arzpeyma, and Goh Boon Tong. An experimental investigation on the performance of a flat-plate solar collector using eco-friendly treated graphene nanoplatelets–water nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(1):609–621, 2019. doi: [10.1007/s10973-019-08153-4](https://doi.org/10.1007/s10973-019-08153-4).
- [148] Zeinab Hajjar, Ali morad Rashidi, and Ahmad Ghozatloo. Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 57:128–131, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.07.018>.
- [149] L Syam Sundar, Maria J Hortiguera, Manoj K Singh, and Antonio C M Sousa. Thermal conductivity and viscosity of water based nanodiamond (ND) nanofluids: An experimental study. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 76:245–255, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.05.025>.
- [150] M Yeganeh, N Shahtahmasebi, A Kompany, E K Goharshadi, A Youssefi, and L Šiller. Volume fraction and temperature variations of the effective thermal conductivity of nanodiamond fluids in deionized water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(15):3186–3192, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.03.008>.
- [151] S H Pourhoseini, N Naghizadeh, and H Hoseinzadeh. Effect of silver-water nanofluid on heat transfer performance of a plate heat exchanger: An experimental and theoretical study. *Powder Technology*, 332:279–286, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.058>.
- [152] Y Bakhshan, F Samari, M Ghaemi, S Ghafarigousheh, and A Kakoe. Experimental Study on the Thermal Conductivity of Silver Nanoparticles Synthesized Using Sargassum Angostifolium. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering*, 43(1):251–257, 2019. doi: [10.1007/s40997-018-0153-1](https://doi.org/10.1007/s40997-018-0153-1).
- [153] Robert D Chirico, Michael Frenkel, Joseph W Magee, Vladimir Diky, Chris D Muzny, Andrei F Kazakov, Kenneth Kroenlein, Ilmutdin Abdulagatov, Gary R Hardin, William E Acree, Joan F Brenneke, Paul L Brown, Peter T Cummings, Theo W de Loos, Daniel G Friend, Anthony R H Goodwin, Lee D Hansen, William M Haynes, Nobuyoshi Koga,

- Andreas Mandelis, Kenneth N Marsh, Paul M Mathias, Clare McCabe, John P O'Connell, Agilio Pádua, Vicente Rives, Christoph Schick, J P Martin Trusler, Sergey Vyazovkin, Ron D Weir, and Jiangtao Wu. Improvement of Quality in Publication of Experimental Thermophysical Property Data: Challenges, Assessment Tools, Global Implementation, and Online Support. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(10):2699–2716, 2013. doi: 10.1021/je400569s.
- [154] Andrea Brunelli, Giulio Pojana, Sarah Callegaro, and Antonio Marcomini. Agglomeration and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles (n-TiO₂) in synthetic and real waters. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6):1684, 2013. ISSN 1572-896X. doi: 10.1007/s11051-013-1684-4.
- [155] Hamed Tahmooressi, Alibakhsh Kasaeian, Ali Tarokh, Roya Rezaei, and Mina Hoorfar. Numerical simulation of aggregation effect on nanofluids thermal conductivity using the lattice boltzmann method. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 110:104408, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.104408>.
- [156] Craig Gerardi, David Cory, Jacopo Buongiorno, Lin-Wen Hu, and Thomas McKrell. Nuclear magnetic resonance-based study of ordered layering on the surface of alumina nanoparticles in water. *Applied Physics Letters*, 95(25):253104, 2009. doi: 10.1063/1.3276551.
- [157] Benigno Barbés, Ricardo Páramo, Eduardo Blanco, María José Pastoriza-Gallego, Manuel M Piñeiro, José Luis Legido, and Carlos Casanova. Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of Al₂O₃ nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2):1615–1625, 2013. doi: 10.1007/s10973-012-2534-9.
- [158] Mohammad Hemmat Esfe, Arash Karimipour, Wei-Mon Yan, Mohammad Akbari, Mohammad Reza Safaei, and Mahidzal Dahari. Experimental study on thermal conductivity of ethylene glycol based nanofluids containing Al₂O₃ nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 88:728–734, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.05.010>.
- [159] Giovanni A Longo and Claudio Zilio. Experimental Measurements of Thermophysical Properties of Al₂O₃- and TiO₂-Ethylene Glycol Nanofluids. *International Journal of Thermophysics*, 34(7):1288–1307, 2013. doi: 10.1007/s10765-013-1478-z.
- [160] A V Minakov, V Ya. Rudyak, D V Guzei, M I Pryazhnikov, and A S Lobasov. Measurement of the Thermal-Conductivity Coefficient of Nanofluids by the Hot-Wire Method. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 88(1):149–162, 2015. doi: 10.1007/s10891-015-1177-7.
- [161] Hamid Mohammadiun, Mohammad Mohammadiun, Mohammad Hazbehian, and Heydar Maddah. Experimental study of ethylene glycol-based Al₂O₃ nanofluid turbulent heat transfer enhancement in the corrugated tube with twisted tapes. *Heat and Mass Transfer*, 52(1):141–151, 2016. doi: 10.1007/s00231-015-1550-2.
- [162] S M Sohel Murshed. Simultaneous Measurement of Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*, 33(8):722–731, 2012. doi: 10.1080/01457632.2011.635986.
- [163] María José Pastoriza-Gallego, Luis Lugo, José Luis Legido, and Manuel M Piñeiro. Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based Al₂O₃ na-

- nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):221, 2011. doi: 10.1186/1556-276X-6-221. URL <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-221>.
- [164] Elena V Timofeeva, Alexei N Gavrilov, James M McCloskey, Yuriy V Tolmachev, Samuel Sprunt, Lena M Lopatina, and Jonathan V Selinger. Thermal conductivity and particle agglomeration in alumina nanofluids: Experiment and theory. *Physical Review E*, 76(6): 61203, 2007. doi: 10.1103/PhysRevE.76.061203.
- [165] Huaqing Xie, Jinchang Wang, Tonggeng Xi, Yan Liu, Fei Ai, and Qingren Wu. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. *Journal of Applied Physics*, 91(7):4568–4572, 2002. doi: 10.1063/1.1454184.
- [166] A Kazemi-Beydokhti, S Zeinali Heris, N Moghadam, M Shariati-Niasar, and A A Hamidi. Experimental Investigation of Parameters Affecting Nanofluid Effective Thermal Conductivity. *Chemical Engineering Communications*, 201(5):593–611, 2014. doi: 10.1080/00986445.2013.782291.
- [167] D Cabaleiro, J Nimo, M J Pastoriza-Gallego, M M Piñeiro, J L Legido, and L Lugo. Thermal conductivity of dry anatase and rutile nano-powders and ethylene and propylene glycol-based TiO₂ nanofluids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 83:67–76, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.12.001>.
- [168] Rohit S. Khedkar, Naveen Shrivastava, Shriram S. Sonawane, and Kailas L. Wasewar. Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of TiO₂–ethylene glycol nanofluid. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 73:54–61, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.02.004>.
- [169] S M S Murshed, F J V Santos, C A Nieto de Castro, V S Patil, and K R Patil. Morphology and thermophysical properties of non-aqueous titania nanofluids. *Heat and Mass Transfer*, 54(9):2645–2650, 2018. doi: 10.1007/s00231-018-2308-4.
- [170] Shriram S Sonawane, Rohit S Khedkar, and Kailas L Wasewar. Effect of sonication time on enhancement of effective thermal conductivity of nano TiO₂–water, ethylene glycol, and paraffin oil nanofluids and models comparisons. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(4):310–322, 2015. doi: 10.1080/17458080.2013.832421. URL <https://doi.org/10.1080/17458080.2013.832421>.
- [171] Mohan Leena, Shanmugam Srinivasan, and Marimuthu Prabhakaran. Evaluation of acoustical parameters and thermal conductivity of TiO₂-ethylene glycol nanofluid using ultrasonic velocity measurements. *Nanotechnology Reviews*, 4(5):449–456, 2015. doi: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2015-0016>.
- [172] Ahmad Amiri, Mehdi Shanbedi, and Mohammad Javad AliAkbarzade. The Specific Heat Capacity, Effective Thermal Conductivity, Density, and Viscosity of Coolants Containing Carboxylic Acid Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(7):949–955, 2016. doi: 10.1080/01932691.2015.1074588.
- [173] Sivasankaran Harish, Kei Ishikawa, Erik Einarsson, Shinya Aikawa, Shohei Chiashi, Junichiro Shiomi, and Shigeo Maruyama. Enhanced thermal conductivity of ethylene glycol with single-walled carbon nanotube inclusions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(13):3885–3890, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.03.001>.

- [174] Xiaoke Li, Changjun Zou, Wenjing Chen, and Xinyu Lei. Experimental investigation of β -cyclodextrin modified carbon nanotubes nanofluids for solar energy systems: Stability, optical properties and thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157: 572–579, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.030>.
- [175] MinSheng Liu, Mark ChingCheng Lin, and ChiChuan Wang. Enhancements of thermal conductivities with Cu, CuO, and carbon nanotube nanofluids and application of MW-NT/water nanofluid on a water chiller system. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):297, 2011. doi: 10.1186/1556-276X-6-297.
- [176] Meisam Shamaeil, Masoumeh Firouzi, and Ahmad Fakhar. The effects of temperature and volume fraction on the thermal conductivity of functionalized DWCNTs/ethylene glycol nanofluid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3):1455–1462, 2016. doi: 10.1007/s10973-016-5548-x.
- [177] Huaqing Xie, Hohyun Lee, Wonjin Youn, and Mansoo Choi. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *Journal of Applied Physics*, 94(8):4967–4971, 2003. doi: 10.1063/1.1613374.
- [178] Benigno Barbes, Ricardo Paramo, Eduardo Blanco, Maria Jose Pastoriza-Gallego, Manuel M. Pinero, Jose Luis Legido, and Carlos Casanova. Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of CuO nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(2):1883–1891, 2014. doi: 10.1007/s10973-013-3518-0.
- [179] José R Vázquez Peñas, José M Ortiz de Zárate, and Mohamed Khayet. Measurement of the thermal conductivity of nanofluids by the multicurrent hot-wire method. *Journal of Applied Physics*, 104(4):44314, 2008. doi: 10.1063/1.2970086.
- [180] N R Karthikeyan, John Philip, and Baldev Raj. Effect of clustering on the thermal conductivity of nanofluids. *Materials Chemistry and Physics*, 109(1):50–55, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.10.029>.
- [181] Faris Mohammed Ali, W Mahmood Mat Yunus, Mohd Maarof Moksini, and Zainal Abidin Talib. The effect of volume fraction concentration on the thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids: Numerical and experimental. *Review of Scientific Instruments*, 81(7):74901, 2010. doi: 10.1063/1.3458011.
- [182] Wei Yu, Huaqing Xie, Yang Li, and Lifei Chen. Experimental investigation on thermal conductivity and viscosity of aluminum nitride nanofluid. *Particuology*, 9(2):187–191, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.014>.
- [183] Gawel Żyła and Jacek Fal. Experimental studies on viscosity, thermal and electrical conductivity of aluminum nitride–ethylene glycol (AlN–EG) nanofluids. *Thermochimica Acta*, 637:11–16, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.05.006>.
- [184] Monisha Michael, Aparna Zagabathuni, Sudipto Ghosh, and Shaymal K Pabi. Thermophysical properties of pure ethylene glycol and water–ethylene glycol mixture-based boron nitride nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137(2):369–380, 2019. doi: 10.1007/s10973-018-7965-5.
- [185] Gawel Żyła, Jacek Fal, Julian Traciak, Magdalena Gizowska, and Krzysztof Perkowski. Huge thermal conductivity enhancement in boron nitride – ethylene glycol nanofluids. *Materials Chemistry and Physics*, 180:250–255, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j>

matchemphys.2016.06.003.

- [186] Alejandra Mariano, María José Pastoriza-Gallego, Luis Lugo, Lelia Mussari, and Manuel M Piñeiro. Co₃O₄ ethylene glycol-based nanofluids: Thermal conductivity, viscosity and high pressure density. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85:54–60, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.061>.
- [187] Nishant Kumar and Shriram S Sonawane. Experimental study of Fe₂O₃/water and Fe₂O₃/ethylene glycol nanofluid heat transfer enhancement in a shell and tube heat exchanger. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 78:277–284, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.09.009>.
- [188] C Selvam, D Mohan Lal, and Sivasankaran Harish. Thermal conductivity enhancement of ethylene glycol and water with graphene nanoplatelets. *Thermochimica Acta*, 642:32–38, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.09.002>.
- [189] Yashawantha K M., Asif Afzal, Ramis M K., and Shareefraza J Ukkund. Experimental investigation on physical and thermal properties of graphite nanofluids. *AIP Conference Proceedings*, 2039(1):20057, 2018. doi: 10.1063/1.5079016.
- [190] Nader Nikkam, Morteza Ghanbarpour, Rahmatollah Khodabandeh, and Muhammet S Toprak. The effect of particle size and base liquid on thermo-physical properties of ethylene and diethylene glycol based copper micro- and nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 86:143–149, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.05.026>.
- [191] Mohammad Hemmat Esfe, Seyfolah Saedodin, Mehdi Bahiraei, Davood Toghraie, Omid Mahian, and Somchai Wongwises. Thermal conductivity modeling of MgO/EG nanofluids using experimental data and artificial neural network. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(1):287–294, 2014. doi: 10.1007/s10973-014-4002-1.
- [192] Huaqing Xie, Wei Yu, and Wei Chen. MgO nanofluids: higher thermal conductivity and lower viscosity among ethylene glycol-based nanofluids containing oxide nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 5(5):463–472, 2010. doi: 10.1080/17458081003628949.
- [193] Gawel Żyła. Viscosity and thermal conductivity of MgO–EG nanofluids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(1):171–180, 2017. doi: 10.1007/s10973-017-6130-x.
- [194] Wei Yu, Huaqing Xie, Yang Li, Lifei Chen, and Qiang Wang. Experimental investigation on the thermal transport properties of ethylene glycol based nanofluids containing low volume concentration diamond nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1):1–5, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.020>.
- [195] Xin Fang, Qing Ding, Li-Wu Fan, Hai Lu, and Zi-Tao Yu. Effects of inclusion size on thermal conductivity and rheological behavior of ethylene glycol-based suspensions containing silver nanowires with various specific surface areas. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 81:554–562, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.10.043>.
- [196] D Madhesh and S Kalaiselvam. Experimental study on the heat transfer and flow properties of Ag–ethylene glycol nanofluid as a coolant. *Heat and Mass Transfer*, 50(11):

- 1597–1607, 2014. doi: 10.1007/s00231-014-1370-9.
- [197] Merve Seyhan, Cem Levent Altan, Berna Gurten, and Seyda Bucak. The effect of functionalized silver nanoparticles over the thermal conductivity of base fluids. *AIP Advances*, 7(4):45101, 2017. doi: 10.1063/1.4979554.
- [198] Suleiman Akilu, Aklilu Tesfamichael Baheta, Alina Adriana Minea, and K V Sharma. Rheology and thermal conductivity of non-porous silica (SiO₂) in viscous glycerol and ethylene glycol based nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 88:245–253, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.08.001>.
- [199] Gawel Żyła and Jacek Fal. Viscosity, thermal and electrical conductivity of silicon dioxide–ethylene glycol transparent nanofluids: An experimental studies. *Thermochimica Acta*, 650:106–113, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.02.001>.
- [200] Majid Moosavi, Elaheh K Goharshadi, and Abbas Youssefi. Fabrication, characterization, and measurement of some physicochemical properties of ZnO nanofluids. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 31(4):599–605, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2010.01.011>.
- [201] B Jacob Rubasingh, P Selvakumar, and R Samuel Sanjay Raja. Predicting thermal conductivity behaviour of ZnO, TiO₂ and ball milled TiO₂/ZnO based nanofluids with ethylene glycol as base fluid. *Materials Research Express*, 6(9):95702, 2019. doi: 10.1088/2053-1591/ab2bc5.
- [202] Alejandra Mariano, María José Pastoriza-Gallego, Luis Lugo, Alberto Camacho, Salvador Canzonieri, and Manuel M Piñeiro. Thermal conductivity, rheological behaviour and density of non-Newtonian ethylene glycol-based SnO₂ nanofluids. *Fluid Phase Equilibria*, 337:119–124, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.029>.
- [203] Ali Eatemadi, Hadis Daraee, Hamzeh Karimkhanloo, Mohammad Kouhi, Nosratollah Zarghami, Abolfazl Akbarzadeh, Mozhgan Abasi, Younes Hanifehpour, and Sang Woo Joo. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*, 9(1):393, 2014. doi: 10.1186/1556-276X-9-393. URL <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>.
- [204] Sunita Jadhav, Suresh Gaikwad, Madhav Nimse, and Anjali Rajbhoj. Copper Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Antibacterial Activity. *Journal of Cluster Science*, 22(2):121–129, 2011. doi: 10.1007/s10876-011-0349-7. URL <https://doi.org/10.1007/s10876-011-0349-7>.
- [205] Zhong shan Hong, Yong Cao, and Jing fa Deng. A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of cuo nanoparticles. *Materials Letters*, 52(1):34–38, 2002. ISSN 0167-577X. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00361-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00361-5). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X01003615>.
- [206] Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu, and Shihe Yang. Cuo nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60:208–337, 2014. ISSN 0079-6425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642513000704>.
- [207] Manoj B. Gawande, Anandarup Goswami, François-Xavier Felpin, Tewodros Asefa, Xiao-

- xi Huang, Rafael Silva, Xiaoxin Zou, Radek Zboril, and Rajender S. Varma. Cu and cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis. *Chemical Reviews*, 116(6):3722–3811, 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00482. PMID: 26935812.
- [208] Hannes Matuschek, Reinhold Kliegl, Shravan Vasishth, Harald Baayen, and Douglas Bates. Balancing type i error and power in linear mixed models. *Journal of Memory and Language*, 94:305–315, 2017. ISSN 0749-596X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jml.2017.01.001>.
- [209] Douglas Bates, Reinhold Kliegl, Shravan Vasishth, and Harald Baayen. Parsimonious mixed models, 2018.
- [210] Dale J Barr, Roger Levy, Christoph Scheepers, and Harry J Tily. Random effects structure for confirmatory hypothesis testing: Keep it maximal. *J Mem Lang*, 68, 2013. doi: 10.1016/j.jml.2012.11.001.
- [211] Sergio Bobbo, Bernardo Buonomo, Oronzio Manca, Silvio Vigna, and Laura Fedele. Analysis of the parameters required to properly define nanofluids for heat transfer applications. *Fluids*, 6(2), 2021. doi: 10.3390/fluids6020065.
- [212] Seshu Kumar Vandrangi, Suhaimi Hassan, Korada Viswanath Sharma, Suleiman Akilu, Sampath Emani, and Narjes Nabipour. Effect of base fluids on thermo-physical properties of sio2 nanofluids and development of new correlations. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, n/a(n/a), 2020. doi: <https://doi.org/10.1002/mma.6535>.
- [213] Kevin Apmann, Ryan Fulmer, Alberto Soto, and Saeid Vafaei. Thermal conductivity and viscosity: Review and optimization of effects of nanoparticles. *Materials*, 14(5), 2021. ISSN 1996-1944. doi: 10.3390/ma14051291.
- [214] Saba Lotfizadeh and Themis Matsoukas. A continuum maxwell theory for the thermal conductivity of clustered nanocolloids. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(6), June 2015. ISSN 1388-0764. doi: 10.1007/s11051-015-3061-y.
- [215] Saba Lotfizadeh and Themis Matsoukas. Effect of Nanostructure on Thermal Conductivity of Nanofluids. *Journal of Nanomaterials*, 2015:697596, 2015. ISSN 1687-4110. doi: 10.1155/2015/697596. URL <https://doi.org/10.1155/2015/697596>.
- [216] Debashis Dey and Dibyansu S. Sahu. A review on the application of the nanofluids. *Heat Transfer*, 50(2):1113–1155, 2021. doi: <https://doi.org/10.1002/htj.21920>.
- [217] Agnieszka Kujawska, Robert Mulka, Matthias H. Buschmann, Zbigniew Krolicki, and Bartosz Zajackowski. Impact of silica nanofluid deposition on thermosyphon performance. *Heat Transfer Engineering*, 42(19-20):1702–1719, 2021. doi: 10.1080/01457632.2020.1818413.
- [218] Naveen Kumar Gupta, Arun Kumar Tiwari, and Subrata Kumar Ghosh. Heat transfer mechanisms in heat pipes using nanofluids – a review. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 90:84–100, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2017.08.013>.
- [219] Samarshi Chakraborty and Pradipta Kumar Panigrahi. Stability of nanofluid: A review. *Applied Thermal Engineering*, 174:115259, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>.
- [220] Josua P. Meyer, Saheed A. Adio, Mohsen Sharifpur, and Paul N. Nwosu. The viscosity of

- nanofluids: A review of the theoretical, empirical, and numerical models. *Heat Transfer Engineering*, 37(5):387–421, 2016. doi: 10.1080/01457632.2015.1057447.
- [221] Munish Gupta, Vinay Singh, Rajesh Kumar, and Z. Said. A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:638–670, 2017. ISSN 1364-0321. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.073>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117302988>.
- [222] R. L. Hamilton and O. K. Crosser. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(3):187–191, 1962. doi: 10.1021/i160003a005.
- [223] A Barkhordar, R Ghasemiasl, and T Armaghani. Statistical study and a complete overview of nanofluid viscosity correlations: a new look. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(13):7099–7132, 2022. ISSN 1588-2926. doi: 10.1007/s10973-021-10993-y. URL <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10993-y>.
- [224] Shomaz Ul Haq, Hamza Ahmad Raza, Ibadullah Safdar, Sara Sultan, Sufyan Naeem, and Majid Ali. Comparative Numerical Investigation on Effect of Characteristic Parameters on Thermal Energy Enhancement by Alumina-Water and Cupric-Oxide-Water Nanofluids. In *2017 INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY CONSERVATION AND EFFICIENCY (ICECE)*, pages 55–63, 2017. ISBN 978-1-5386-3606-0.
- [225] Javier V Goicochea, Ming Hu, Bruno Michel, and Dimos Poulikakos. Surface Functionalization Mechanisms of Enhancing Heat Transfer at Solid-Liquid Interfaces. *Journal of Heat Transfer*, 133(8):82401–82406, apr 2011. ISSN 0022-1481. URL <http://dx.doi.org/10.1115/1.4003533>.
- [226] Steven Walczak and Narciso Cerpa. Artificial neural networks. In Robert A. Meyers, editor, *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, pages 631–645. Academic Press, New York, third edition edition, 2003. ISBN 978-0-12-227410-7. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00837-1>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122274105008371>.
- [227] Maria E. Mondejar, Maria Regidor, Joerg Krafczyk, Christian Ihmels, Bastian Schmid, Georgios M. Kontogeorgis, and Fredrik Haglind. An open-access database of the thermophysical properties of nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*, 333:115140, 2021. ISSN 0167-7322. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115140>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220373827>.
- [228] Peng Liu, Zhiwu Yu, Lingkun Chen, and Xiaoqiang Zhang. Study on the preparation and external adsorption of monodisperse nano silicon dioxide. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 9(9):1142–1145, 2012. ISSN 1546-1955. doi: doi:10.1166/jctn.2012.2158.
- [229] Eoin Murray, Philip Born, Anika Weber, and Tobias Kraus. Synthesis of monodisperse silica nanoparticles dispersible in non-polar solvents. *Advanced Engineering Materials*, 12(5):374–378, 2010. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201000108>.
- [230] Mark D Wilkinson, Michel Dumontier, IJsbrand Jan Aalbersberg, Gabrielle Appleton, Myles Axton, Arie Baak, Niklas Blomberg, Jan-Willem Boiten, Luiz Bonino da Silva Santos, Philip E Bourne, Jildau Bouwman, Anthony J Brookes, Tim Clark, Mercè Crosas,

Literaturverzeichnis

Ingrid Dillo, Olivier Dumon, Scott Edmunds, Chris T Evelo, Richard Finkers, Alejandra Gonzalez-Beltran, Alasdair J G Gray, Paul Groth, Carole Goble, Jeffrey S Grethe, Jaap Heringa, Peter A C 't Hoen, Rob Hooft, Tobias Kuhn, Ruben Kok, Joost Kok, Scott J Lusher, Maryann E Martone, Albert Mons, Abel L Packer, Bengt Persson, Philippe Rocca-Serra, Marco Roos, Rene van Schaik, Susanna-Assunta Sansone, Erik Schultes, Thierry Sengstag, Ted Slater, George Strawn, Morris A Swertz, Mark Thompson, Johan van der Lei, Erik van Mulligen, Jan Velterop, Andra Waagmeester, Peter Wittenburg, Katherine Wolstencroft, Jun Zhao, and Barend Mons. The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship. *Scientific Data*, 3(1):160018, 2016. ISSN 2052-4463. doi: 10.1038/sdata.2016.18. URL <https://doi.org/10.1038/sdata.2016.18>.

Anhang

7.1 Datentabelle Wasser-basierte Nanofluide

Tabelle 7.1: Deskriptive Statistik für Wasser-basierte Nanofluide der Variablen Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur, Größe unter Angabe des Minimums, Mittelwerts, Maximums und 1. - 3. Quartils.

H2O - Gesamt	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	0.59	0.000	277	0.34
1. Quartil	1.02	0.000	298	15
Median	1.06	0.002	303	30
Mittelwert	1.08	0.010	307	81.4
3. Quartil	1.12	0.010	313	54
Maximum	1.48	0.180	358	600
H2O - Al2O3	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	0.97	0.000	283	5
1. Quartil	1.03	0.001	298	30
Median	1.06	0.010	300	45
Mittelwert	1.08	0.019	306	61.1
3. Quartil	1.10	0.020	313	71
Maximum	1.33	0.180	353	282
H2O - TiO2	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	0.94	0.000	288	11
1. Quartil	1.03	0.000	298	11
Median	1.04	0.002	313	73
Mittelwert	1.07	0.010	312	99
3. Quartil	1.10	0.010	323	226
Maximum	1.33	0.112	353	265
H2O - CuO	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	1.00	0.001	293	20
1. Quartil	1.03	0.002	302	29
Median	1.06	0.005	309	29
Mittelwert	1.08	0.019	313	30
3. Quartil	1.10	0.030	323	31
Maximum	1.35	0.140	353	40

Tabelle 7.2: Deskriptive Statistik für Wasser-basierte Nanofluide der Variablen Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur, Größe unter Angabe des Minimums, Mittelwerts, Maximums und 1. - 3. Quartils.

H2O - Cu	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	1.00	0.000	293	25
1. Quartil	1.06	0.000	298	25
Median	1.11	0.002	298	50
Mittelwert	1.12	0.006	302	47.8
3. Quartil	1.15	0.010	302	50
Maximum	1.48	0.030	329	160
H2O - SiO2	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	0.99	0.000	290	12
1. Quartil	1.02	0.003	298	17
Median	1.03	0.008	306	25
Mittelwert	1.02	0.009	307	23
3. Quartil	1.03	0.013	318	25
Maximum	1.06	0.040	333	58
H2O - SiC	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	1.01	0.000	277	26
1. Quartil	1.04	0.001	283	30
Median	1.08	0.008	293	30
Mittelwert	1.09	0.012	300	95.7
3. Quartil	1.11	0.018	313	130
Maximum	1.29	0.075	343	600

7.2 Datentabelle Ethylenglykol-basierte Nanofluide

Tabelle 7.3: Deskriptive Statistik für Ethylenglykol-basierte Nanofluide der Variablen Wärmeleitfähigkeit, Konzentration, Temperatur, Größe unter Angabe des Minimums, Mittelwerts, Maximums und 1. - 3. Quartils.

EG - Gesamt	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	0.61	0.000	273	1.2
1. Quartil	1.05	0.010	297	11.5
Median	1.10	0.020	303	33
Mittelwert	1.15	0.027	309	43.5
3. Quartil	1.19	0.040	323	50
Maximum	2.67	0.127	363	600
EG - Al2O3	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	0.80	0.001	273	5
1. Quartil	1.06	0.010	297	5
Median	1.10	0.020	303	11
Mittelwert	1.12	0.028	307	33
3. Quartil	1.18	0.040	318	45
Maximum	1.41	0.100	338	302
EG - TiO2	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	1.00	0.001	273	11
1. Quartil	1.05	0.013	293	11
Median	1.10	0.030	303	73
Mittelwert	1.10	0.032	306	99
3. Quartil	1.13	0.050	323	226
Maximum	1.29	0.070	343	265
EG - CNT	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	1.01	0.000	283	1.2
1. Quartil	1.06	0.001	293	2.5
Median	1.10	0.005	303	2.5
Mittelwert	1.13	0.016	305	7.9
3. Quartil	1.18	0.018	314	11.5
Maximum	1.46	0.100	325	35
EG - CuO	k_{eff}	φ	T [K]	d [nm]
Minimum	1.02	0.004	293	24
1. Quartil	1.05	0.007	293	30
Median	1.08	0.010	303	31
Mittelwert	1.10	0.017	309	31.4
3. Quartil	1.14	0.030	323	33
Maximum	1.25	0.050	353	40