(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0037689
(43) 공개일자 2010년04월12일

(51) Int. Cl.
*B82B 3/00* (2006.01) *C01G 45/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0096906
(22) 출원일자 2008년10월02일
심사청구일자 2008년10월02일

(71) 출원인
**이화여자대학교 산학협력단**
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
(72) 발명자
**황성주**
경기도 부천시 원미구 상2동 행복한마을 2417동 903호
**김인영**
서울특별시 관악구 봉천4동 서울대입구 아이원아파트 101동 501호
(74) 대리인
**권용준**

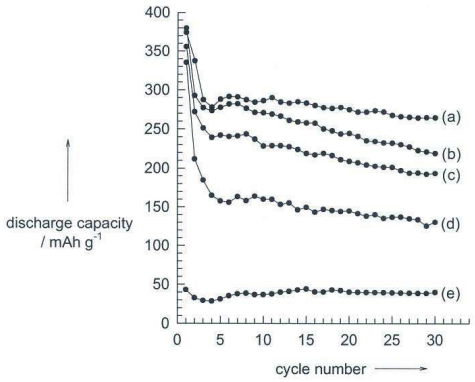
전체 청구항 수 : 총 3 항

# (54) 이산화망간 나노구조체 제조방법

## (57) 요 약

본 발명은 이산화망간 나노구조체 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화제의 존재하에 망간산화물 전구체를 수열합성하는 단계를 포함하는 이산화망간 나노구조체 제조방법에 있어서, 상기 망간산화물 전구체는 $Mn_kO_l$의 화학식으로 표현되며, 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수는 2 내지 3 범위이고, 상기 이산화망간 나노구조체는 $\beta$-$MnO_2$ 결정구조이고 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수에 따라 직경 및 장단축비가 조절된 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 망간산화물 전구체의 망간 산화상태를 조절함으로써 1차원 이산화망간 나노구조체의 결정 구조, 결정형태, 비표면적 등을 조절할 수 있었으며 특히 +2가 내지 +3가 범위의 산화상태의 산화망간 전구체를 이용할 경우 최적화된 전극 성능을 갖는 망간산화물 나노막대 소재를 합성할 수 있는 효율적인 방법을 제시할 수 있다.

*대 표 도* - 도6



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

산화제의 존재하에 망간산화물 전구체를 수열합성하는 단계를 포함하는 이산화망간 나노구조체 제조방법에 있어서,

상기 망간산화물 전구체는 $Mn_kO_l$의 화학식으로 표현되며, 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수는 2 내지 3 범위이고, 상기 이산화망간 나노구조체는 β-$MnO_2$ 결정구조이고 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수에 따라 직경 및 장단축비가 조절된 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이산화망간 나노구조체의 비표면적은 8 $m^2/g$ 이상인 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 이산화망간 나노구조체의 장단축비는 3 내지 20인 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법.

## 명 세 서

## 발명의 상세한 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화망간 나노구조체 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화제의 존재하에 망간산화물 전구체를 수열합성하는 단계를 포함하는 이산화망간 나노구조체 제조방법에 있어서, 상기 망간산화물 전구체는 $Mn_kO_l$의 화학식으로 표현되며, 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수는 2 내지 3 범위이고, 상기 이산화망간 나노구조체는 β-$MnO_2$ 결정구조이고 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수에 따라 직경 및 장단축비가 조절된 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 재생가능한 이차전지의 중요성이 부각되면서 작고 가벼우면서도 고출력, 고용량 리튬이온 이차전지를 만들기 위한 연구와 기술 개발이 국내외 연구자들에 의해 활발히 수행되고 있다. 현재 상용되고 있는 리튬이온 이차전지의 양극 물질은 리튬 코발트 산화물인데 코발트의 유독성과 높은 재료 단가 때문에 최근 이를 일부 혹은 전부 다른 전이 금속 산화물로 대체하려는 연구 경향이 있다. 코발트처럼 비교적 높은 작동 전압 범위를 갖는 동시에 코발트에 비해 매우 저렴한 재료 단가, 낮은 독성, 합성의 용이함, 풍부한 부존량의 장점을 갖고 있는 망간 산화물은 니켈과 함께 코발트를 대체하는 가장 유망한 물질 중 하나이다. 또한 망간 산화물의 경우, 거대 입자 상태로 존재할 때보다 1차원 나노구조체로 형성되어 있을 때 비표면적의 증가가 리튬이온 이차전지 전극물질로서 성능 향상을 유도한다는 연구결과가 현재 보고되고 있다.

[0003] 종래, 전지용 이산화망간의 제조방법으로서는, 황산수용액 등의 산성수용액에 망간광물을 용해하여, 그 용액을 전기 분해하는 전해법이 이용되고 있다(일본 특허공개공보 평성 6-1509914호 공보). 전해법에 의해, 수십㎛의 2차입자를 얻을 수 있는 것이 보고되고 있다. 최근에는, 전해법 외에 1차원 망간 산화물 나노구조체를 합성하는 방법으로 고체상 전구체를 사용하여 고온 고압 조건의 산화제 수용액상에서 합성하는 수열합성법이 대두되고 있다. 이 합성법은 소프트-케미컬 산화 환원 반응으로서 고가의 장비를 필요로 하지 않고, 한번에 대량생산이 가능하며, 200 ℃ 이하의 비교적 적은 열에너지를 소모한다는 장점이 있다. 대한민국 특허 제842295호의 특허공보에는 $MnCl_2$와 $KMnO_4$를 증류수에 녹여서 각각의 수용액을 별도로 제조하는 단계; 상기 $KMnO_4$ 수용액을 상기 $MnCl_2$ 수용액에 첨가하는 단계; 상기 $KMnO_4$ 수용액이 첨가된 용액을 상온에서 교반하여 나노입자인 $MnO_2$를 산화와 환원을 이용하여 합성하는 단계; 상기 합성된 나노입자인 $MnO_2$를 필터링하는 단계; 및 상기 필터링된 나노입자인 $MnO_2$를 상온에서 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화망간의 제조방법이 개시되어 있다. 또한, 대한민국 특허 제733236호의 특허공보에는 초임계 상태에서 2가 망간 이온을 산화시켜 β형의 결정구조를

갖는 단결정입자를 포함하는 이산화망간 제조방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 문헌에 개시된 방법은 제조된 이산화망간의 크기와 형태 등을 조절할 수 없는 것이고, 또한 초임계 상태에서 반응을 진행시키기 위해 특별한 반응기 등의 특수장치를 요하기 때문에 용이한 합성이 어려운 문제가 있다. 따라서, 이산화망간의 크기와 형태를 조절할 수 있는 합성방법이 필요하다.

[0004] 본 발명자는 망간 산화물 나노구조체의 제조시 $LiMn_{2-x}A_xO_4$의 망간 산화물의 X값을 조절하여 망간 산화물 나노구조체의 장단축비(aspect ratio)를 조절하는 방법을 발명하여 특허출원한 바 있다(출원번호 10-2006-102243호 참조). 그러나, 상기 방법 역시 전구체인 $LiMn_{2-x}A_xO_4$를 제조하기 위해 750 내지 900℃ 정도의 온도에서 장시간동안의 열처리를 필요로 하기 때문에 에너지 소모가 크고 과정이 다소 복잡해지는 문제가 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 보다 간단하고 에너지 소모가 적으면서도 형태, 크기 및 장단축비 등의 조절이 가능한 이산화망간 나노구조체 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제 해결수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 산화제의 존재하에 망간산화물 전구체를 수열합성하는 단계를 포함하는 이산화망간 나노구조체 제조방법에 있어서, 상기 망간산화물 전구체는 $Mn_kO_l$의 화학식으로 표현되며, 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수는 2 내지 3 범위이고, 상기 이산화망간 나노구조체는 β-$MnO_2$ 결정구조이고 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수에 따라 직경 및 장단축비가 조절된 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 이산화망간 나노구조체의 비표면적이 8 $m^2/g$ 이상인 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 이산화망간 나노구조체의 장단축비는 3 내지 20범위인 것을 특징으로 하는 이산화망간 나노구조체 제조방법을 제공한다.

### 효 과

[0009] 본 발명에 따라 결정 성장 관점에서 전구체의 망간 산화상태가 1차원 나노구조체 망간산화물의 결정구조, 결정형태, 전기화학적 특성에 대단한 영향을 미치는 것으로 평가되었다. 본 발명자들의 연구 결과 낮은 산화 상태를 갖는 MnO 전구체가 월등한 전극 성능을 갖는 가는 β-$MnO_2$ 나노막대를 합성하는데 가장 효과적인 것을 알아냈다. 본 발명은 망간 산화물 나노구조체를 만드는 연구자들에게 결정 성장 메커니즘을 제시함으로써 나노구조체 합성 목적에 따라 반응 조건을 제어할 수 있는 유익을 준다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 이하에서 본 명세서에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 태양인 실시예를 통해 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0011] 본 발명의 이산화망간 나노구조체 제조방법은 산화제의 존재하에 망간산화물 전구체를 수열합성하는 방법을 사용하여 이산화망간 나노구조체를 제조한다. 수열합성(hydrothermal reaction)은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 모두 잘 알고 있는 것이므로 본 명세서에서 더 이상의 설명은 하지 않기로 한다. 본 발명에서는 상기 수열합성이 100 내지 200℃에서 12시간 내지 7일 동안 수행될 수 있다. 상기 산화제는 특별히 제한되는 것은 아니며, 망간산화물 전구체의 수열합성에 사용되는 공지의 산화제, 예를 들면 $(NH_4)_2S_2O_8$, $Li_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$, 및 $K_2S_2O_8$로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 과황산염 등을 사용할 수 있다.

[0012] 본 명세서에서 '이산화망간 나노구조체', '1차원 나노구조체 망간 산화물' 또는 '나노구조체' 등의 표현은 모두 나노크기(10nm 내지 200nm)의 직경을 갖는 선형 이산화망간 결정체를 의미하며, '망간산화물 전구체'는 이산화망간을 제조하기 위한 망간산화물 전구체의 망간의 산화수가 2 내지 3 범위의 망간산화물을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 '장단축비'는 제조된 이산화망간 나노구조체의 길이/폭(또는 단면의 평균직경)의 비를 의미한다.

[0013] 본 발명의 이산화망간 나노구조체 제조방법은 상기 망간산화물 전구체가 $Mn_kO_l$의 화학식으로 표현되며, 망간산화물 전구체의 망간의 산화수는 2 내지 3 범위이고, 상기 이산화망간 나노구조체는 β-$MnO_2$ 결정구조이고 상기 망간산화물 전구체의 망간의 산화수에 따라 직경 및 장단축비가 조절된 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명에 있어서 상기 이산화망간 나노구조체는 전극 성능 평가에 따르면 비표면적이 8 $m^2$/g 이상, 더욱 바람직하게는 비표면적이 8 내지 50 $m^2$/g 범위인 것이 바람직하다. 본 발명의 실시예에서는 8 내지 32 $m^2$/g 의 비표면적을 갖는 이산화망간 나노구조체를 얻을 수 있었다. 또한, 상기 이산화망간 나노구조체의 장단축비는 3 내지 20인 것이 바람직하고, 본 발명의 실시예에서는 4 내지 9 범위의 장단축비를 얻을 수 있었다. 본 발명의 이산화망간 나노구조체는 그 길이 및 평균 직경(또는 폭)이 각각 100 내지 900 nm 범위 및 30 내지 200 nm 범위인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나는 경우 비표면적이 작아지거나 전극물질로서의 물성이 떨어지는 등의 문제가 있기 때문이다.

[0015] 이하에서 본 발명의 바람직한 태양인 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0016] 실시예 및 비교예

[0017] 1차원 나노구조체 망간 산화물은 다양한 망간 산화상태를 가지는 고체상 전구체 $Mn^{2+}O$, $Mn^{2.67+}{}_3O_4$, $Mn^{3+}{}_2O_3$, $Mn^{4+}O_2$, $LiMn^{3.5+}{}_2O_4$, $Li^{3+}{}_2Mn_2O_4$를 수열 조건에서 과황산 처리를 하여 합성한다.

[0018] 리튬 망간 산화물을 제외한 모든 전구체는 상품화된 것을 구입하여 사용한다. 입방정계 스핀넬 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$는 $Li_2CO_3$와 $LiMn_2O_4$를 당량비로 섞어 고상합성법으로 준비하여 사용한다. 정방정계 스핀넬 구조를 갖는 $Li_2Mn_2O_4$는 고상합성한 입방정계 스핀넬 $LiMn_2O_4$를 1.6M n-BuLi hexane 용액에 넣고 상온에서 72시간 반응시킨 후 과량의 hexane으로 씻고 진공 상태에서 건조시켜 얻는다. 준비된 6가지 전구체는 각각 0.5M 암모늄 과황산 ($(NH_4)_2S_2O_8$) 수용액에 넣어 수열합성 용기인 테플론 라인과 오토 클레이브에 담아 140℃ 오븐에서 36시간 동안 둔다. 반응 후 얻어진 젖은 분말은 원심 분리기를 통해 분리하고, 남아있는 이온들을 제거하기 위해 증류수로 여러 번 씻는다. 이때 얻어진 생성물은 마지막으로 대기 분위기인 50℃ 오븐에서 건조시켰다.

[0019] 각각 다른 고체 전구체로부터 합성한 망간 산화물은 사용된 전구체의 망간 산화상태에 의해 결정구조, 결정모양 형성에 대단한 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 도 1은 생성물의 X선 회절 분석 그래프이다. X선 회절 분석을 통해 망간 산화상태가 3가 이하인 MnO(a), $Mn_3O$(b)$_4$, $Mn_2O_3$(c) 전구체는 소프트-케미컬 산화환원 반응을 통해 β-$MnO_2$ 결정구조를 유도함을 알아냈다. 반면, 망간 산화상태가 3.5가인 $LiMn_2O_4$(e) 전구체는 동일한 조건에서 감마 상이 일부 섞인 α-$MnO_2$ 결정구조를 유도했다. 리튬이온을 포함하되 3가 이하의 망간 산화상태를 갖는 $Li_2Mn_2O_4$(f)를 동일한 조건에서 반응시켰을 때 β-$MnO_2$ 결정구조를 형성하는 것으로 보아 $Li_2Mn_2O_4$가 α-$MnO_2$ 결정구조를 형성하는데 리튬이온의 함유보다 전구체의 높은 산화 상태가 더 기여도가 높다는 결론을 내릴 수 있었다. 또한 망간 산화상태가 4가인 $MnO_2$(d) 전구체는 이미 안정한 산화상태이므로 산화환원 반응이 진행되지 않고 전구체와 같은 β-$MnO_2$ 결정구조를 이루고 있었다. 도 3의 전자투과현미경의 전자회절패턴 분석결과도 X선 회절분석과 동일한 결과를 나타낸다.

[0020] 도 2와 도 3은 각각 전자주사현미경과 전자투과현미경 분석 사진이다. 전자주사현미경, 전자투과현미경 분석을 통해 생성된 망간 산화물의 결정형태와 크기가 전구체의 망간이온 산화상태에 따라 경향성을 띠는 것을 알 수 있었다. $LiMn_2O_4$(e) 전구체로부터 생성된 α-$MnO_2$는 알파 결정구조가 갖고 있는 2*2 기공 때문에 비등방성 결정성장을 하여 종횡비가 큰 나노선 결정형태를 띤다. MnO(a), $Mn_3O_4$(b), $Mn_2O_3$(c), $Li_2Mn_2O_4$(f) 전구체는 전구체가 용해되었다가 재결정화되는 다단계 생성 메커니즘을 거치기 때문에 길게 자라지 못하고 장단축비가 짧은 나노막대 결정형태를 띤다. 특히 MnO, $Mn_3O_4$로부터 만들어진 나노막대(직경 50~140nm)는 $Mn_2O_3$, $Li_2Mn_2O_4$로부터 만들어진 나노막대(직경 180~270nm)보다 월등히 크기가 작다. 3가 산화상태로부터 만들어진 망간 산화물의 크기가 더 큰 이유는 $Mn^{3+}$이온이 일부는 용해도가 큰 $Mn^{2+}$로 환원되고, 일부는 용해도가 낮은 $Mn^{4+}$로 산화되는데 용해되지 않는 $Mn^{4+}$가 생장점 역할을 하여 나노막대로의 결정성장을 빠르게 유도하기 때문이다. 반면 이미 4가의 매우 안정한 산화상태를 갖고 있었던 $MnO_2$(e) 전구체는 어떠한 산화환원 반응도 일어나지 않아 결정형태가 전구체와 같

은 거대 입자로 존재한다.

[0021] BET분석 결과 생성된 1차원 나노구조체 망간산화물 비표면적이 각각 32 $m^2/g$ ($Mn^{2+}O$), 23 $m^2/g$ ($Mn^{2.67+}O$), 8 $m^2/g$ ($Mn^{3+}{}_2O_3$), 6 $m^2/g$ ($Li_2Mn^{3+}{}_2O_4$)로 전구체의 망간 산화상태가 작을수록 작은 나노구조체를 형성하는 경향성을 보이며, 이는 전자주사현미경이나 전자투과현미경의 분석결과와 잘 일치한다.

[0022] 도 4는 XANES(X-ray absorption near edge structure) 분광법 스펙트럼이다. XANES 분광법을 통해 수열합성 전후의 망간 이온의 전자구조 및 국부 원자배열 변화를 평가하였다. 도 4는 망간 K-단 흡수 스펙트럼을 보여준다. (a)~(f)는 각각 MnO, $Mn_3O_4$, $Mn_2O_3$, $MnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li_2Mn_2O_4$ 전구체와 이를 이용하여 수열합성한 생성물을 나타낸다. 실선은 전구체를 나타내며, 점선은 수열합성 후 생성된 망간 산화물이다. $MnO_2$ 전구체를 제외하고 피크 C로 표시한 중심-단이 수열합성 후 더 높은 에너지 위치로 이동한 것을 알 수 있으며 이는 망간 이온의 산화상태가 4가로 높아졌다는 것을 의미한다. 또한 수열합성 후 나타난 피크 P'은 전구체에서 팔면체 자리에 있던 망간이온이 수열합성 후 사면체 자리로 옮겨가는 원자배열의 변화를 나타낸다. 스펙트럼의 이러한 결과를 종합해볼 때, 수열합성 전후로 망간 산화물의 구조적 변화가 있었음을 알 수 있고 이는 X선 회절분석 결과와 잘 일치한다.

[0023] 다양한 산화수로부터 합성한 1차원 나노구조체 망간 산화물을 리튬이온 이차전지의 양극물질로서의 응용성을 평가하기 위해 전지 성능 평가를 실시하였다. 도 5는 생성된 망간산화물의 2번째 방전시 전압 전위 그래프이다. (a)~(e)는 각각 MnO, $Mn_3O_4$, $Mn_2O_3$, $MnO_2$, $LiMn_2O_4$ 전구체를 이용하여 수열합성한 생성물을 나타낸다. α-$MnO_2$ 나노선에 비해 β-$MnO_2$ 나노막대가 더 큰 방전수용능력을 가지며, 작동전압도 더 높은 범위인 3 V에서 작용함을 알 수 있다. 반면 나노 구조체와 다르게 거대입자로 존재하는 β-$MnO_2$는 전극 활성이 거의 없는 것으로 나타났다. 도 6은 충방전 횟수에 따른 방전수용능력을 나타낸 그래프이다. (a)~(e)는 각각 MnO, $Mn_3O_4$, $Mn_2O_3$, $MnO_2$, $LiMn_2O_4$전구체를 이용하여 수열합성한 생성물을 나타낸다. MnO로부터 합성한 나노막대가 다른 나노구조체보다 월등히 큰 방전수용능력을 가졌음을 알 수 있다. 30번째 주기에서 MnO, $Mn_3O_4$, $Mn_2O_3$는 각각 26mAh/g, 219mAh/g, 193mAh/g 의 방전수용능력을 갖는다. 같은 결정구조를 갖는 β-$MnO_2$ 나노막대이지만 전구체의 망간 산화 상태가 작을수록 생성되는 나노막대의 크기가 작아 비표면적을 증대시킴으로써 리튬이온 이차전지에서 방전수용능력이 향상된다.

[0024] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

## *도면의 간단한 설명*

[0025] 도 1은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 결정구조를 나타낸 분말 X-선 회절 (powder X-ray diffraction) 그래프

[0026] 도 2는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 결정형태를 전자주사현미경(SEM)으로 관찰한 사진

[0027] 도 3은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 결정형태와 결정구조를 전자투과현미경으로 나타낸 사진

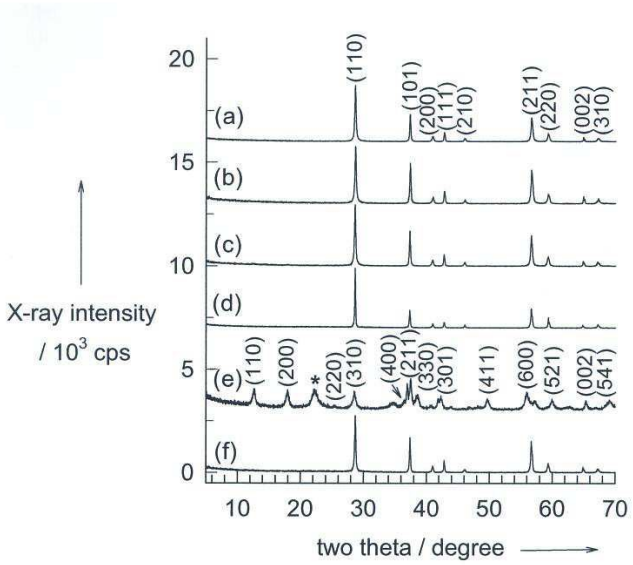
[0028] 도 4는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 전자구조를 나타낸 XANES(X-ray absorption near edge structure) 분광법에 대한 그래프

[0029] 도 5는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 전지 성능 평가에 대한 전압·전위 그래프

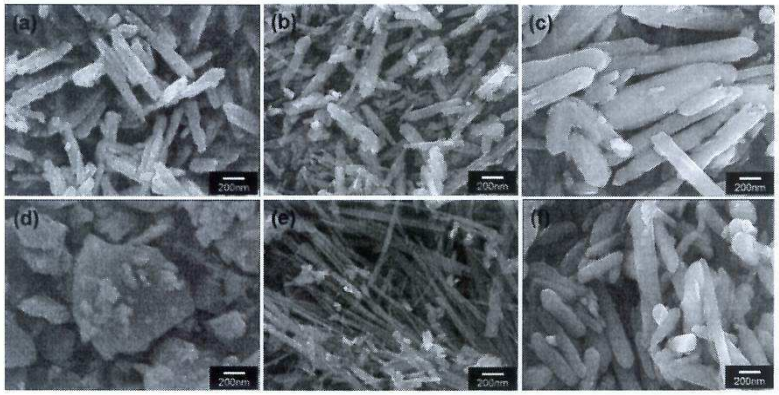
[0030] 도 6은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 전지 성능 평가에 대한 방전수용능력을 평가한 그래프

## 도면

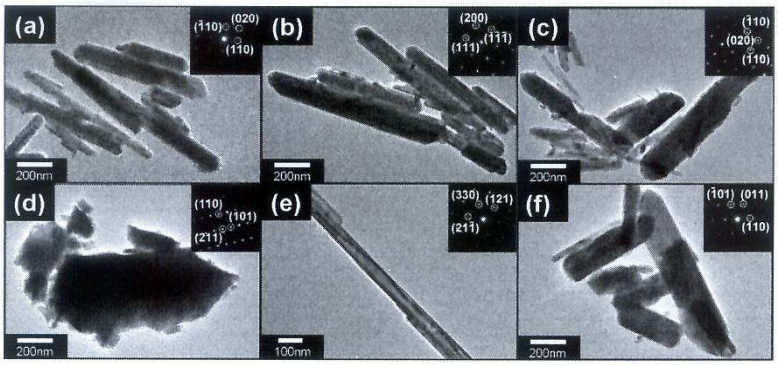
### 도면1


X-ray intensity
/ 10^3 cps
two theta / degree
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(110)
(101)
(200)
(111)
(210)
(211)
(220)
(002)
(310)
(400)
(330)
(301)
(411)
(600)
(521)
(541)

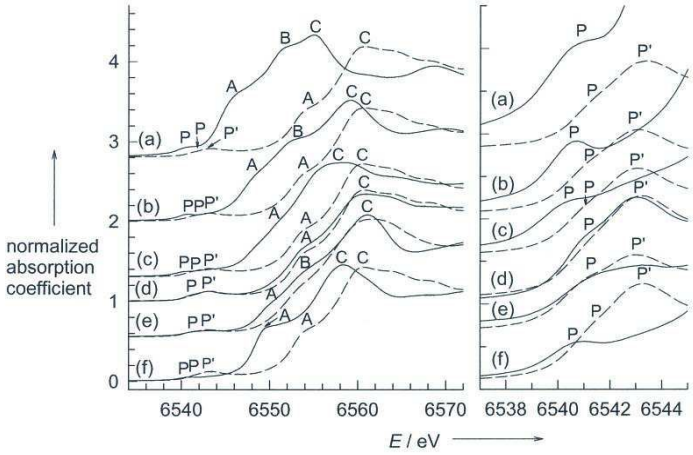
### 도면2


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
200nm

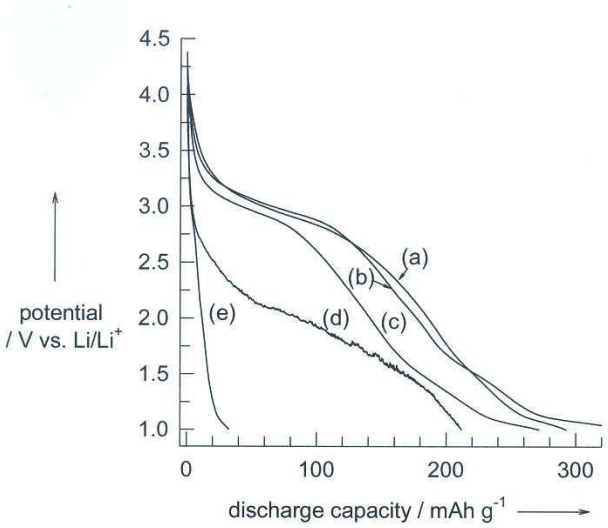
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
200nm
100nm

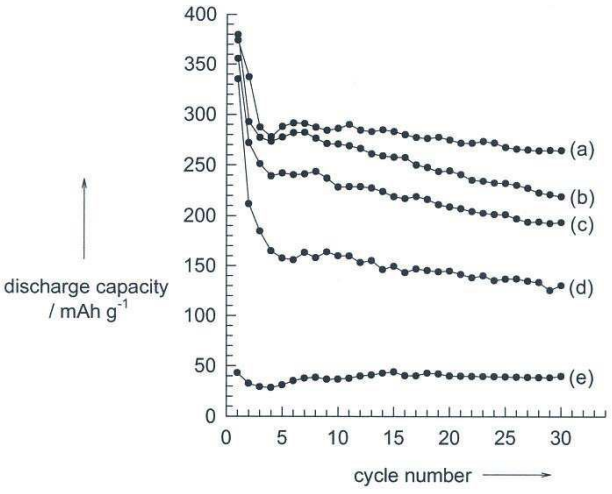
도면4


normalized
absorption
coefficient
E / eV
6540
6550
6560
6570
6538
6540
6542
6544

도면5


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
potential
/ V vs. Li/Li+
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
0
100
200
300
discharge capacity / mAh g-1

도면6


400
350
300
250
200
150
100
50
0
discharge capacity
/ mAh g-1
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
0
5
10
15
20
25
30
cycle number