

سنترز نانوذرات اسپینل فریت کبالت به روش میکرومولسیون

حمید ابراهیم‌نیا^{۱*}، اسکندر کشاورز علمداری^۲، محمود کاظم‌زاد^۱ و یدالله گنج‌خانلو^۱

۱- پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، صندوق پستی ۳۱۷۸۷-۳۱۶

۲- دانشگاه امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، تهران، صندوق پستی ۱۵۹۱۴

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۰۷/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۱۰/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۱۲/۲۵

چکیده

در این تحقیق نانوذرات $\text{Co}_{1+2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ (x می‌تواند مقادیر ۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ را داشته باشد) برای اولین بار در سیستم میکرومولسیون متشکل از سیکلوهگزان-آب و در حضور ماده فعال سطحی Triton X-100 به مقدار کم و با استفاده از بوتانول به عنوان ماده کمک فعال سطحی سنتز گردید. نانوذرات حاصل با استفاده از پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه XRD تولید تک‌فاز اسپینل را در همه نمونه‌ها تایید نموده و علاوه بر این مشاهده گردید که با افزایش x در $\text{Co}_{1+2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ پارامتر شبکه بطور پیوسته کاهش می‌یابد. آنالیز طیف اشعه ایکس نشانگر آن است که اندازه بلورک‌ها تا $x=0/5$ افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. بررسی تصویر SEM نمونه نیز بیانگر توزیع باریک ذرات در محدوده ۵۰-۲۰ نانومتر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فریت کبالت، اسپینل، میکرومولسیون، رنگدانه مغناطیسی.

۱- مقدمه

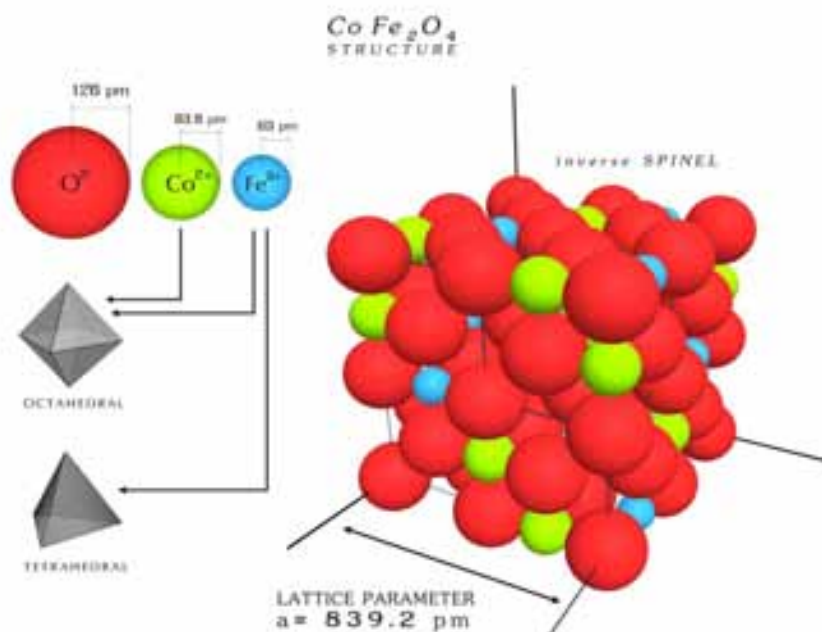
بصورت ترجیحی این حفرات را اشغال می‌کنند. به دلیل ویژگی‌های ساختاری، اسپینل‌ها دسته وسیعی از کاتیون‌ها را با ابعاد مختلف در حفرات چهار وجهی و هشت وجهی خود می‌پذیرند. خانواده اسپینل با فرمول عمومی AB_2O_4 نمایش داده می‌شود که A کاتیون دو ظرفیتی و B کاتیون سه ظرفیتی می‌باشد. ساختار کریستالی اسپینل بر اساس گروه فضایی $\text{Fd}3m$ می‌باشد؛ بطوریکه کاتیون‌ها در موقعیت‌های ویکاف (Wyckoff) 8a (چهار وجهی) و 16d (هشت وجهی) و اکسیژن‌ها در موقعیت 32e قرار

فریت کبالت ترکیبی با ساختار اسپینل معکوس و فرمول CoFe_2O_4 از گروه اکسیدهای فلزی مخلوط می‌باشد. ساختار اسپینل به دو صورت اسپینل نرمال و اسپینل معکوس می‌باشد. در ساختار اسپینل آنیون‌های اکسیژن بر اساس آرایش فشرده مکعبی و کاتیون‌ها در حفرات چهار وجهی و هشت وجهی قرار می‌گیرند. کاتیون‌ها بسته به نسبت ابعاد و با توجه به اصل کمینه شدن انرژی کل بلور،

* عهده‌دار مکاتبات: حمید ابراهیم‌نیا

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱-۴؛ دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸-۶۲۱، پست الکترونیکی: ebrahimnia@yahoo.com



شکل ۱: نمایش گرافیکی یک سلول واحد ساختار CoFe_2O_4 . شعاع های یونی آنیون ها و کاتیون ها، طرز قرارگیری آنها در ساختار و پارامتر شبکه.

سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی بالا از جمله ویژگی های این ترکیب می باشد [۳]. ماده مذکور در صورت کاهش ابعاد ذرات در مقیاس نانو، رفتار سوپر پارامغناطیسی نیز از خود نشان می دهد [۴]. با توجه به این که خصوصیات ذکر شده ویژگی های یک رسانه ضبط مغناطیسی می باشد، لذا این ترکیب کاربرد ویژه ای به عنوان رسانه ضبط مغناطیسی با چگالی بالا و رسانه ضبط مغناطیسی- نوری دارد [۵]. با شناخت و کنترل مناسب رفتار سوپر پارامغناطیسی، از این ترکیب می توان در ذخیره اطلاعات، تبرید مگنتو کالریک، رسانش دارو و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) استفاده کرد [۶]. ترکیب CoFe_2O_4 به عنوان یک اسپینل معکوس شناخته شده در دمای کمتر از ۷۹۳ درجه کلوین خواص فرامغناطیسی نشان می دهد. از دیدگاه ساختاری، یون های Co^{2+} در فضای اکتاهدرال در حالت اسپین بالا و یون های Fe^{3+} در فضاهای چهار وجهی و هشت وجهی نیز در حالت اسپین بالا با جهات اسپین مخالف هم قرار دارند [۷].

روش میکرومولسیون روشی مناسب جهت تهیه و پایدارسازی نانوذرات بوده و جهت تولید موادی با توزیع باریکی از اندازه ذرات در ابعاد نانو و خلوص بالا بوده و دارای قابلیت کنترل دقیق بر مورفولوژی می باشد [۸،۹].

می گیرند. بر اساس دو حالت مشخص از توزیع کاتیون ها در ساختار، اسپینل نرمال و معکوس حاصل می شود. در اسپینل نرمال تک کاتیون A فضای چهار وجهی و کاتیون- های B فضای هشت وجهی را اشغال می کنند. در اسپینل معکوس یکی از کاتیونهای B فضای چهار وجهی و کاتیون B دیگر به همراه کاتیون A فضای هشت وجهی را اشغال می کنند. فریت کبالت عموماً به شکل اسپینل معکوس متبلور می شود بطوریکه کاتیون های Fe^{3+} در مواضع چهار وجهی قرار گرفته و فضاهای هشت وجهی با نسبت ۱:۱ از کاتیونهای Co^{2+} و Fe^{3+} پر می شوند. در شکل ۱ ساختار سلول واحد CoFe_2O_4 مدلسازی شده است.

این ماده یک رنگدانه مغناطیسی بسیار مهم می باشد که بدلیل دارا بودن خواص مغناطیسی و الکترونیکی قوی، کاربردهای وسیعی در تجهیزات الکترونیکی، فروسیال ها، تجهیزات انتقال مغناطیسی میکروویو و ذخیره اطلاعات با تراکم بالا دارد. نفوذپذیری مغناطیسی بالا، اتلاف مغناطیسی کم [۱]، آنیزوتروپی مگنتوبلوری مکعبی، کورسیویتی (میزان مخالفت ماده مغناطیسی با تغییر مغناطش) بالا (حدود ۵۴۰۰ Oe [۲])، مغناطش اشباع متوسط (حدود ۸۰ emu/g [۲])، دمای کوری (Tc) بالا، فوتومگنتیزم، تغییر شکل بر اثر مغناطش و همچنین

از آمونیاک به‌عنوان عامل رسوب دهنده، Triton X-100 به‌عنوان ماده فعال سطحی پایدار کننده امولسیون و از بوتانول و سیکلوهگزان به‌عنوان محیط آلی استفاده گردید. کلیه مواد استفاده شده دارای خلوص بالا و محصول شرکت Merck می‌باشند.

۲-۲- روش کار

روش سنتز انتخاب شده، روش مایسل معکوس یا روش میکروامولسیون آب/آلی (Water/Organic (W/O)) می‌باشد. در شکل ۲ دیاگرام فازی شبه سه تایی سیستم میکروامولسیون Cyclohexan/Aqueous Solution/Triton میکروامولسیون X-100/1-butanol و منطقه پایداری میکروامولسیون رسم شده است. نقطه قرمز رنگ ترکیب امولسیون انتخاب شده برای سنتز می‌باشد.



شکل ۲: دیاگرام فازی شبه سه تایی سیستم Cyclohexan/Aqueous Solution/Triton X-100/1-butanol و منطقه پایداری میکروامولسیون W/O.

روش سنتز انتخاب شده روش میکروامولسیون می‌باشد. بر این مبنا دو سیستم میکروامولسیون A و B انتخاب شده و آماده گردید. مشخصات این دو سیستم در جدول ۱ آورده شده است.

تهیه میکروامولسیون A مطابق با فلوجارت شکل ۳ صورت گرفت. بدین ترتیب که ابتدا ۶۰ گرم سیکلوهگزان توزین و در داخل بشر قرار گرفت. آنگاه بشر بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و با سرعت نسبی ۳۰۰ دور بر دقیقه در حال همزدن قرار داده شد. مقدار ۱۵ گرم Triton X-100 توزین و قطره-قطره به محتویات بشر

کبالت به‌عنوان یکی از اجزای سازنده ترکیب مورد نظر، عنصری با ظرفیت متغیر شناخته شده می‌باشد که می‌تواند با ظرفیت ۲ یا ۳ شرکت نموده و قادر است دو جایگاه مختلف را در ساختار اسپینل اشغال کند. تغییر مقادیر کبالت در ترکیب معینی نظیر CoFe_2O_4 و یا سایر ترکیبات اسپینل می‌تواند موجب تغییر اندازه بلورک‌ها گردیده و در نتیجه پارامتر شبکه دستخوش تغییر گردد. همانگونه که قبلاً بیان شد، استفاده از روش میکروامولسیون به کاهش ابعاد و تشکیل ذرات نانوسایز منجر گردیده و علاوه بر آن تغییر نسبت اجزای سازنده ترکیب، تغییر خواص کریستالوگرافی نظیر ثابت شبکه و ابعاد بلورک‌ها را موجب خواهد شد. انتظار می‌رود بتوان با کنترل پارامترهای سنتزی، به مورفولوژی یکنواختی دست یافت که محصول بدست آمده دارای خواص کاتالیتیک و مغناطیسی مختلفی خواهد بود که می‌تواند موضوع بررسی طرح‌های تحقیقاتی بعدی در همین راستا باشد. تغییر نوع ماده فعال سطحی و حلال‌های بکار رفته و همچنین نسبت مقادیر آنها به‌عنوان عوامل موثر بر مورفولوژی ذرات بوده و تغییر نسبت یون‌های بکار رفته بر خواص کریستالی موثر است. لازم به ذکر است که هر دو دسته عوامل فوق بر روی یکدیگر تاثیر متقابل داشته و علاوه بر این، فازهای کریستالی حاصل، به شرایط واکنش نیز بستگی خواهند داشت [۱۰، ۱۱].

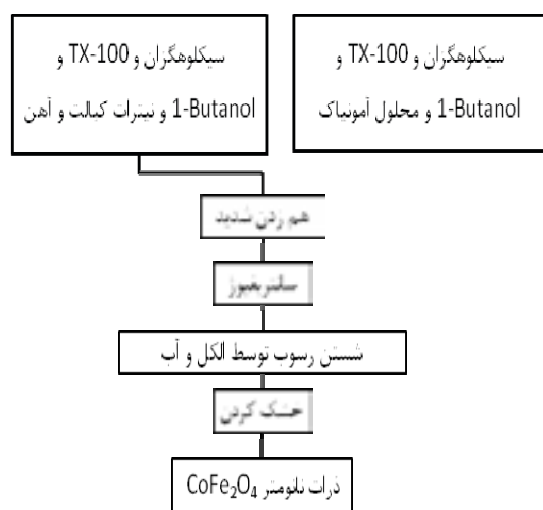
با توجه به هزینه زیاد مواد فعال سطحی از یک طرف و مشکلات فرآیندی نظیر حذف مقادیر مازاد مواد فعال سطحی، کاهش میزان مصرف این ماده می‌تواند موضوع تحقیقاتی ارزشمندی از دیدگاه اقتصادی و محیط زیستی باشد. هدف از تحقیق حاضر سنتز این نانوذرات در حضور مقادیر کم Triton X-100 به‌عنوان ماده فعال سطحی غیر یونی می‌باشد که فاقد گونه‌های کاتیونی بجا مانده در ترکیب نهایی بوده و علاوه بر عدم تاثیر بر قدرت یونی و خواص میکروامولسیون اولیه، در مرحله عملیات حرارتی نیز به سادگی قابل حذف می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از نیترات کبالت (II) و نیترات آهن (III) به‌عنوان پیش ماده‌های کبالت و آهن استفاده شد. همچنین

زمان یک ساعت در خشک‌کن قرار داده شد. در مرحله پایانی برای تشکیل فاز کریستالی اسپینل، پودر خشک شده به رنگ قهوه‌ای تیره در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد برای یک ساعت کلسینه شد و پودر سیاه رنگی بدست آمد.



شکل ۳: مسیر انجام سنتز نانوپودرهای اسپینل فریت کبالت به روش میکروامولسیون.

محصول بدست آمده در نهایت با استفاده از پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید. طیف XRD با استفاده از پراش سنج Philips DW3710 با تابش $CuK\alpha$ و ولتاژ ۵۰ kV و جریان ۲۵۰ mA و در محدوده ۲θ، ۵-۷۰ بدست آمد. تصاویر FE-SEM نیز با استفاده از میکروسکوپ Hitachi مدل S-4160 ثبت گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل ۴ الگوی پراش اشعه X را برای نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود الگوهای پراش نمونه‌ها نشان از تشکیل فاز مکعبی اسپینل با گروه فضایی Fd3m می‌باشد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از روش شرر (رابطه ۱)، برای پیک ۳۱۱ تمامی نمونه‌ها محاسبه گردید [۱۲]. بعلاوه محل پیک ۳۱۱ نیز برای همه نمونه‌ها محاسبه گردید که نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

بصورتی اضافه می‌شد که در هر مرحله با هم‌زدن محلول شفاف و یکدست حاصل شود. آنگاه ۱۵ گرم ۱-بوتانول وزن شده و مطابق مرحله قبل به سیستم اضافه شد. ۱۰ گرم از محلول آبی (محلول کاتیونی با استوکیومتری مناسب برای کنترل x در $Co_{1+2x}Fe_{2(1-x)}O_4$) ۰/۲ مولار آماده شده و مطابق فاز اول کار تجربی، بصورت قطره-قطره به سیستم اضافه شد. با اضافه کردن هر قطره، زمان کافی (از چند ثانیه تا ۲۰ ثانیه) داده می‌شد تا با هم‌زدن سیستم شفاف و همگن (زرد کم رنگ) حاصل شود.

جدول ۱: مشخصات سیستم‌های میکروامولسیون A و B.

سیستم	فاز آلی	ماده فعال سطحی	ماده فعال سطحی کمکی	فاز آبی
سیستم میکروامولسیون A	Cyclohexan	Triton X-100	1-Butanol	محلول کاتیونی
درصد وزنی (%)	۶۰	۳۰ (نسبت ۱:۱)	۱۰	
غلظت (M)	-	-	۰/۲	
سیستم میکروامولسیون B	Cyclohexan	Triton X-100	1-Butanol	محلول آمونیاک
درصد وزنی (%)	۶۰	۳۰ (نسبت ۱:۱)	۱۰	
غلظت (M)	-	-	۲	

تهیه میکروامولسیون B دقیقاً مطابق با میکروامولسیون A انجام شد با این تفاوت که در مرحله آخر بجای محلول کاتیونی، محلول آمونیاک ۲ مولار اضافه شد. در نهایت سیستم شفاف و همگن بی‌رنگ بدست آمد.

پس از تهیه هر دو سیستم، میکروامولسیون B بصورت قطره-قطره به A اضافه می‌شود و سیستم در حال هم‌زدن با سرعت نسبی ۳۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. در مراحل اولیه رنگ محلول تیره تر و غلیظ‌تر شده و در مراحل پایانی به رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز و تیره در آمد.

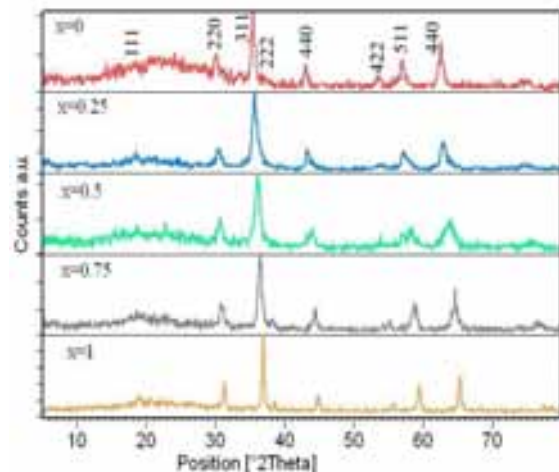
پس از اختلاط کامل دو سیستم، به مجموعه زمان داده شد تا در طی یک ساعت با سرعت ثابت هم زده شود. پس از آن به سیستم اتانول اضافه شد تا سیستم ناپایدار شده و با فیلتر کردن رسوب حاصل جدا گردید. در مرحله بعد رسوب حاصل در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای مدت

است که در اینجا برابر ۳۱۱ می باشد و سایر پارامترها همانند رابطه ۱ می باشد.

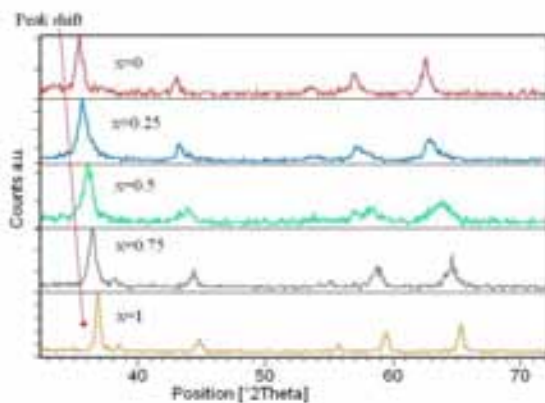
جدول ۲: میزان پارامتر شبکه و اندازه بلورکها برای نانوذرات $Co_{1+2x}Fe_{2(1-x)}O_4$ بعلاوه محل و پهنای پیک ۳۱۱.

*X	β_{obs} [$^{\circ}2\theta$]	β_{std} [$^{\circ}2\theta$]	Peak pos. [$^{\circ}2\theta$]	D [nm]	d [\AA]	a [\AA]
۰	۰/۱۵۷	۰/۰۲	۳۵/۴۴	۶۰/۹	۲/۵۳۲۷۶	۸/۴۰۰
۰/۲۵	۰/۱۷۷	۰/۰۲	۳۵/۶۵	۵۳/۲	۲/۵۱۸۶۹	۸/۳۵۴
۰/۵	۰/۳۹۴	۰/۰۲	۳۶/۰۲	۲۲/۳	۲/۴۹۳۶۲	۸/۲۷۰
۰/۷۵	۰/۳۱۵	۰/۰۲	۳۶/۴۵	۲۸/۳	۲/۴۶۴۷۴	۸/۱۷۵
۱	۰/۱۹۷	۰/۰۲	۳۶/۸۳	۴۷/۲	۲/۴۴۰۵۲	۸/۰۸۴

* پارامترها در جدول ۱ همانند روابط ۱ تا ۳ می باشند.



شکل ۴: پراش اشعه ایکس برای نمونه های $Co_{1+2x}Fe_{2(1-x)}O_4$ سنتز شده به روش میکرومولسیون.



شکل ۵: شیفت در پیک ۳۱۱ با تغییر x (20 محدود ۷۰-۳۰).

همانطور که در جدول ۲ و شکل ۵ مشاهده می شود با افزایش x یعنی مقدار کبالت در ترکیب $Co_{1+2x}Fe_{2(1-x)}O_4$ ، پارامتر شبکه کاهش می یابد که دلیل آن را می توان به جایگزین شدن کاتیون آهن با کاتیون کبالت (با شعاع یونی کمتر) در موقعیت چهار وجهی و هشت وجهی نسبت داد. نکته قابل توجه دیگری که از این جدول حاصل می گردد، اندازه بلورکها تا $x=0/5$ افزایش یافته و مجددا کاهش می یابد. افزودن کاتیونی با شعاع متفاوت از اندازه جایگاه کاتیونی شبکه، باعث اعوجاج شبکه می شود که این اعوجاج به نوبه خود علاوه بر تغییر پارامتر شبکه باعث ایجاد کرنش در شبکه شده و انرژی آن را افزایش می دهد. این افزایش در انرژی شبکه و همچنین عدم انطباق در شبکه (lattice mismatch)، موجب می شود رشد بلورکها

$$D = \frac{0.89 \times \lambda}{\sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2} \times \cos(\theta)} \quad (1)$$

که در رابطه ۱

D = اندازه بلورکها (بر حسب nm)

β_{obs} = میزان پهنای پیک در نصف ارتفاع (بر حسب رادیان)

β_{std} = میزان پهن شدن پهن شدگی دستگاهی است که مقدار عددی آن برای دستگاه استفاده شده در این کار، برای 2θ تقریبی ۳۵ درجه برابر با ۰/۰۲ درجه می باشد که باید به درجه رادیان تبدیل گردیده و در رابطه قرار داده شود.

λ = طول موج پراش که در این کار برابر Cu_{ka} یعنی ۰/۱۵۴۱۸۷۴ nm

θ = زاویه پراش می باشد.

میزان پارامتر شبکه نیز با استفاده از محل پیکها و رابطه براگ (رابطه ۲) و رابطه ۳ (برای سیستم مکعبی) محاسبه گردید. که نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2)$$

$$d^2_{hkl} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

در روابط ۲ و ۳، d = فاصله بین صفحات اتمی hkl، a = پارامتر شبکه، hkl برابر اندیس صفحه متناسب با d

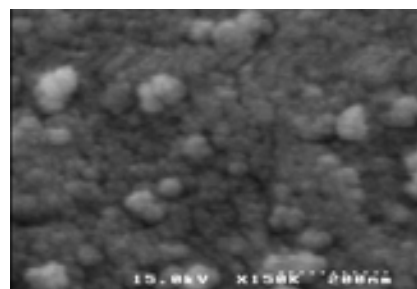
۴- نتیجه گیری

اسپینل فریت کبالت CoFe_2O_4 ترکیبی با خواص مهم در مواد مغناطیسی، کاتالیست‌ها، باتری‌های لیتیومی و غیره می‌باشد. در تحقیق حاضر به کمک فرآیند میکروامولسیون و با استفاده از سیستم سیکلو هگزان-آب و در حضور ماده فعال سطحی Triton X-100 به مقدار کم و بوتانل به عنوان ماده کمک فعال سطحی، برای اولین بار نانوپودرهایی با اندازه ذرات کنترل شده و دارای توزیع باریک اندازه ذرات تولید گردید. یکی دیگر از دستاوردهای تحقیق حاضر استفاده از مقادیر بسیار کم ماده فعال سطحی است که از ویژگی‌های بارز آن به شمار می‌رود. نتیجه پراش اشعه ایکس تولید تک‌فاز اسپینل فریت کبالت را نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش X در $\text{Co}_{1+2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ شبکه پارامتر بطور پیوسته کاهش می‌یابد. اندازه بلورک‌ها نیز تا $x = 0/5$ افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. نتیجه تصاویر SEM نیز توزیع یکنواخت و باریک اندازه ذرات در ابعاد حدود ۲۰-۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد.

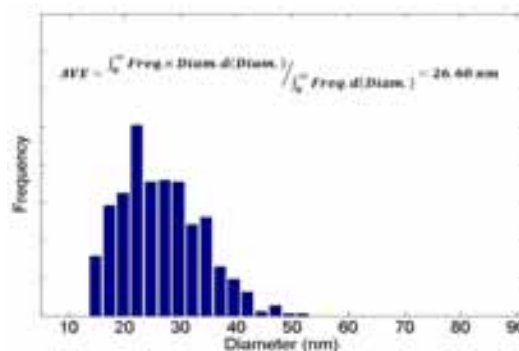
مراجع

- [1] C. Stubenrauch, "Microemulsion Background, New Concepts, Applications, Perspectives", John Wiley, Inc., New York, 2009.
- [2] P. Kumar, "Handbook of Microemulsion Science and Technology", Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [3] J.J. Yuan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 2009, 2795.
- [4] K.J. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **304**, 2006, 106.
- [5] Z. Zhau, *Applied Surface Science*, **254**, 2008, 6972.
- [6] W.C. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **215**, 2000, 217.
- [7] N. Ballarini, *Applied Catalysis A: General*, **366**, 2009, 184.
- [8] Z. Chuye, *Rare Metal Materials and Engineering*, **37**, 2008, 180.
- [9] C.R. Vestal, *Chem. Mater.*, **14**, 2002, 3817.
- [10] S.M. Yunus, *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, 2008, 10.
- [11] S. Qui, *Journal of Colloids and Interface Science*, **216**, 1999, 230.
- [12] M. Birkholz, "Thin film analysis by X-ray scattering", Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

کندتر شده و اندازه آنها کوچکتر شود. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با دور شدن از نقاطی که دارای ترکیب استوکیومتری CoFe_2O_4 یا Co_3O_4 می‌باشند به واسطه وجود اعوجاج در شبکه، اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. توصیف فوق با نتایج تجربی نیز هم‌خوانی دارد. شکل ۶ تصویر SEM نمونه $\text{Co}_{1+2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$ ($X=0$) را نشان می‌دهد. توزیع اندازه ذرات محاسبه شده از این تصویر در شکل ۷ آمده است. همان‌طور که در این دو شکل مشاهده می‌شود توزیع باریکی از ذرات در محدوده ابعاد ۲۰-۵۰ نانومتر بدست آمده است. یکنواختی اندازه ذرات از ویژگی‌های مهم پروسه میکروامولسیون می‌باشد که با تنظیم صحیح پارامترهای فرآیند از جمله نسبت صحیح اجزا، غلظت مناسب، نحوه اختلاط دو سیستم و غیره حاصل می‌گردد.



شکل ۶: تصویر SEM از نمونه CoFe_2O_4 سنتز شده به روش میکروامولسیون.



شکل ۷: توزیع اندازه ذرات نمونه CoFe_2O_4 محاسبه شده از تصویر SEM.