

Synthesis and characteristics of inorganic sulfides as potential fillers for friction materials

Synteza i charakterystyka siarczków nieorganicznych jako potencjalnych napełniaczy do materiałów ciernych



DOI: 10.15199/62.2026.4.5

Metal sulfides (MnS, SnS, and Bi₂S₃) were synthesized by pptn. from aq. solns. and their suitability as potential fillers in friction materials intended for use in braking systems was assessed. The synthesis process was carried out under controlled reagent dosing while maintaining the reaction stoichiometry, which limited the formation of by-products and ensured high process reproducibility. The obtained compds. were subjected to physicochem. anal. using energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP OES), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric anal. (TGA). The obtained metal sulfides had a well-defined crystalline structure and thermal stability in the temp. range of 25–600°C, corresponding to typical operating conditions of friction components in braking systems.

Keywords: metal sulfides, precipitation method, solid lubricants, friction materials

Przeprowadzono syntezę wybranych siarczków metali (MnS, SnS i Bi₂S₃) metodą strącania z roztworów wodnych oraz oceniono ich przydatność jako potencjalnych napełniaczy w materiałach ciernych przeznaczonych do zastosowań w układach hamulcowych. Proces syntezy prowadzono w warunkach kontrolowanego dozowania reagentów przy zachowaniu stechiometrii reakcji, co umożliwiło ograniczenie powstawania faz ubocznych oraz zapewnienie wysokiej powtarzalności procesu. Otrzymane związki poddano analizie fizykochemicznej. Oznaczono skład chemiczny za pomocą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) i spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP OES). Przeprowadzono identyfikację faz krystalicznych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), a mikrostrukturę oraz morfologię cząstek badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Stabilność termiczną materiałów oceniono na podstawie analizy termogravimetrycznej (TGA). Otrzymano siarczki metali o dobrze zdefiniowanej strukturze krystalicznej oraz stabilności termicznej w zakresie temp. 25–600°C, odpowiadającym typowym warunkom pracy elementów ciernych w układach hamulcowych.

Słowa kluczowe: siarczki metali, metoda strącania, smary stałe, materiały cierne

Siarczki nieorganiczne stanowią jeden z kluczowych dodatków w materiałach ciernych stosowanych w przemyśle samochodowym, przede wszystkim w produkcji klocków hamulcowych. Współczesne materiały cierne to kompozyty złożone z kilkunastu do kilkudziesięciu składników, wśród których wyróżnia się środki wiążące, składniki cierne, włók-

na, smary stałe, metale oraz napełniacze mineralne¹). Siarczki pełnią istotną funkcję smarów stałych, odpowiedzialnych za stabilizację współczynnika tarcia w szerokim zakresie temperatur²). Związki te odgrywają kluczową rolę w utrzymaniu równowagi między skutecznością hamowania a odpornością na zużycie zarówno klocków, jak i tarcz hamulcowych^{3–5}).



Mgr inż. Ariel PAWŁOWSKI (ORCID: 0009-0003-7406-6440) w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Jego praca inżynierska została wyróżniona przez Polską Akademię Nauk w konkursie o Złoty Medal Chemii w 2013 r. Obecnie jest doktorantem wdrożeniowym w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Pracuje także jako technolog w dziale badań i rozwoju firmy Lumag sp. z o.o. w Budzynie. Specjalność – właściwości tribologiczne dodatków do materiałów ciernych stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym oraz zjawiska związane z emisją pyłu hamulcowego.



Dr hab. inż. Mariusz ŚLACHCIŃSKI (ORCID: 0000-0001-8884-8644) jest profesorem Politechniki Poznańskiej i kierownikiem Zakładu Chemii Ogólnej i Analitycznej. Zajmuje się opracowywaniem nowoczesnych metod i rozwiązań aparaturowych mających zastosowanie w przygotowaniu próbek do analizy technikami analitycznej spektrometrii atomowej (absorpcyjna spektrometria atomowa, optyczna spektrometria emisyjna) i spektrometrii mas. Badania te mają także na celu projektowanie i adaptację nowoczesnych technik łączonych w oparciu o generatory chemicznego/fotochemicznego generowania par, elektroforezę kapilarną, systemy zminiaturyzowane (czip), laserową ablację oraz elektrotermiczne odparowanie.

*** Adres do korespondencji:**

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, e-mail: ariel.pawlowski@doctorate.put.poznan.pl lub lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl

Obecnie większość siarczków stosowanych jako środki smarne, takich jak SnS, FeS, CuFeS₂, ZnS, MnS, Bi₂S₃ i Sb₂S₃, jest pozyskiwana z rud lub otrzymywana metodą syntezy w fazie stałej, polegającą na bezpośredniej reakcji metali z siarką elementarną w wysokiej temperaturze, w atmosferze obojętnej. Proces ten jest opatentowany i powszechnie stosowany w przemyśle^{6,7}. Metoda ta ma jednak swoje ograniczenia, takie jak wysokie koszty energetyczne, długi czas reakcji oraz ograniczone możliwości kontrolowania parametrów produktu, w tym składu chemicznego, morfologii, struktury krystalograficznej i rozkładu wielkości cząstek.

Siarczki pochodzenia kopalnianego często zawierają zanieczyszczenia nieakceptowalne w wymagających zastosowaniach motoryzacyjnych. Obecność niepożądanych związków, takich jak kwarc, tlenki żelaza i glinokrzemiany, utrudnia zapewnienie projektowanego współczynnika tarcia oraz stabilności procesu produkcyjnego. Dodatkowo w ostatnich latach obserwuje się zaostrzenie wymagań technicznych, środowiskowych i legislacyjnych, które znacząco wpływają na rozwój materiałów ciernych przeznaczonych do układów hamulcowych pojazdów osobowych i ciężarowych. Wprowadzane regulacje dotyczące emisji cząstek stałych PM10 i PM2,5, wynikające z normy EURO 7⁸), nakładają obowiązek istotnego ograniczenia zużycia materiałów ciernych w układach hamulcowych. Jednoczesne wykluczenie z formułacji powszechnie stosowanych napelniczy zawierających miedź i antymon znacząco utrudnia projektowanie nowych kompozycji o stabilnych właściwościach tribologicznych, stanowiąc poważne wyzwanie technologiczne dla przemysłu motoryzacyjnego.

Obecnie brak jest w literaturze naukowej prac łączących zagadnienie syntezy siarczków metodą strącaniową z ich praktycznym zastosowaniem w klockach hamulcowych. Przedstawione uwarunkowania prawne, chemiczne i technologiczne wskazują na potrzebę opracowania metod otrzymywania siarczków charakteryzujących się precyzyjnie kontrolowanym składem chemicznym oraz morfologią. Stąd celem pracy było otrzymanie materiałów siarczkowych jako potencjalnych dodatków do materiałów ciernych, z wykorzystaniem metody strącania z roztworów wodnych. Praca odpowiada na powyższe wyzwania, poszerzając aktualny stan wiedzy na styku nauk inżynierskich i chemicznych.

Do najważniejszych elementów nowości naukowej prezentowanych badań należy zastosowanie reakcji strącania

do syntezy produktów o właściwościach tribologicznych. Zaproponowana metoda stanowi alternatywę dla wysokotemperaturowych procesów syntezy w fazie stałej. Przewagą metody strącaniowej jest lepsza kontrola procesu syntezy oraz możliwość uzyskania siarczków o składzie fazowym niedostępnym w procesach wysokotemperaturowych, w tym siarczków mieszanych zawierających różne metale w określonej stechiometrii. Metoda ta pozwala na otrzymanie materiałów siarczkowych poprawiających właściwości tribologiczne klocków hamulcowych, takie jak odporność na zużycie, stabilność współczynnika tarcia oraz ograniczona emisja cząstek PM10 i PM2,5.

Technika strącania znalazła także zastosowanie w usuwaniu metali ciężkich z kwaśnych wód odciekowych pochodzących z działalności górniczej oraz w odzysku cennych metali z roztworów hydrometalurgicznych^{8,9}). Koncepcja chemiczna syntezy siarczków opiera się na bardzo niskim iloczynie rozpuszczalności siarczków nieorganicznych, co sprzyja niemal całkowitemu wytrącaniu produktu i wysokiej wydajności procesu. W tabeli 1 przedstawiono iloczyny rozpuszczalności siarczków powszechnie stosowanych jako dodatki do materiałów ciernych.

W praktycznej realizacji procesu strącania kluczowe znaczenie ma dobór prekursorów dostarczających zarówno kationy metali, jak i aniony siarczkowe. Rodzaj zastosowanych reagentów oraz warunki reakcji wpływają na kinetykę nukleacji i wzrostu kryształów, a w konsekwencji na morfologię, czystość chemiczną i rozkład wielkości cząstek powstającego osadu. Z punktu widzenia projektowania napelniczy szczególnie istotne jest stosowanie reagentów umożliwiających kontrolowane uwalnianie jonów siarczkowych w środowisku reakcyjnym, co zapewnia wysoką wydajność procesu oraz powtarzalność właściwości otrzymanych siarczków.

Jako reagenty powszechnie stosuje się wodne roztwory łatwo rozpuszczalnych soli metali (chlorki i azotany), natomiast funkcję czynnika strącającego pełnią związki zdolne do uwalniania anionów siarczkowych S²⁻, m.in. siarkowodor, tioacetamid, tiomocznik oraz siarczek sodu. Na czystość i strukturę siarczku wpływa wiele czynników, takich jak: temperatura reakcji, pH, szybkość dozowania czynnika strącającego, kolejność dozowania reagentów, geometria układu dozującego, stężenie reagentów, stosunek stężeń [Meⁿ⁺]/[S²⁻], szybkość mieszania, czas krystalizacji oraz obecność



Dr hab. inż. Marcin JANCZAREK (ORCID: 0000-0002-7719-2536) w roku 2001 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2005 r. uzyskał stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej na tym samym wydziale. W 2019 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej tej uczelni. Specjalność – projektowanie i otrzymywanie materiałów pełniących funkcję fotokatalizatorów, zastosowanie procesów fotokatalitycznych i innych zaawansowanych procesów utleniania w technologiach oczyszczania wód i powietrza oraz metody charakterystyki nanomateriałów.



Dr inż. Izabela KLAPISZEWSKA (ORCID: 0000-0002-9498-1027) w roku 2014 ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (kierunek inżynieria chemiczna i procesowa), a w 2019 r. studia na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska tej samej uczelni (obecnie Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu), kierunek Construction Technology Management. W 2025 r. uzyskała z wyróżnieniem stopień doktora w dziedzinie nauk inżyniersko-technicznych, dyscyplina inżynieria lądowa, geodezja i transport. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Budownictwa macierzystej uczelni. Specjalność – projektowanie, charakterystyka i zastosowanie funkcjonalnych materiałów i biomateriałów, kompozyty cementowe, materiały zmiennofazowe, zrównoważone budownictwo.

- a) $\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$
 b) $\text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{MeS}\downarrow$
 c) $\text{Me}^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{MeS}\downarrow + \text{H}^+$

Fig. 1. Mechanism of reaction of: a) hydrolysis of sulfide ion, b) precipitation of metal sulfide MeS, c) hydrosulfide ions with the metal cation Me^{2+}

Rys. 1. Przebieg reakcji: a) hydrolizy jonów siarczkowych, b) wytrącania osadu siarczku metalu MeS, c) jonów wodorosiarczkowych z kationem metalu Me^{2+}

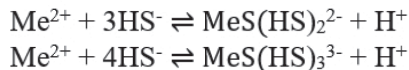


Fig. 2. Complexation reactions of the metal cation Me^{2+}

Rys. 2. Reakcje kompleksowania kationu metalu Me^{2+}

dotyków chemicznych. Ogólny przebieg reakcji podczas strącania z wykorzystaniem siarczku metalu przedstawiono na rys. 1^{8, 9, 12}.

W rzeczywistym układzie reakcyjnym, ze względu na silną hydrolizę (dla H_2S $\text{pK}_{\text{a}1} = 6,99$ oraz $\text{pK}_{\text{a}2} \approx 14$), jony siarczkowe w przedziale pH 7–14 występują głównie jako aniony wodorosiarczkowe HS^- (rys. 1a). Podczas procesu strącania należy uwzględnić optymalny zakres pH, w którym dany siarczek ma minimalną rozpuszczalność, co jest przedstawiane w literaturze w postaci diagramów strąceniowych^{9, 12}. Należy również rozważyć reakcje konkurencyjne, które mogą zajść przy nadmiarze jonów HS^- , prowadząc do powstania rozpuszczalnych kompleksów metali (rys. 2).

Omawiane reakcje uboczne są niepożądane, dlatego proces należy prowadzić w ściśle kontrolowanych warunkach, czyli przy zachowaniu stechiometrii reagentów oraz odpowiedniego pH roztworu. Etap syntezy jest pierwszym

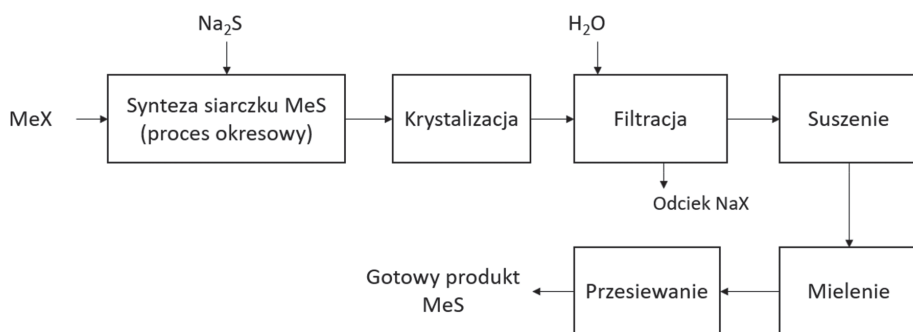


Fig. 3. Flow diagram of production process of sulfide fillers

Rys. 3. Schemat blokowy procesu wytwarzania napelniaczy siarczkowych

krokiem do otrzymania finalnych napelniaczy; zsyntezowane siarczki muszą być następnie oddzielone od fazy wodnej przez filtrację i suszenie. Wilgoć negatywnie wpływa na proces prasowania klocków, dlatego maksymalna dopuszczalna zawartość wody wynosi 1%. Ponadto siarczki mają tendencję do aglomeracji podczas suszenia, co wymaga ich mielenia i przesiewania. Odpowiedni rozrzut wielkości cząstek jest kluczowym parametrem w projektowaniu materiałów ciernych. Uogólniony schemat otrzymywania napelniaczy siarczkowych przedstawiono na rys. 3, na przykładzie reakcji soli metalu MeX (gdzie $\text{X} = \text{Cl}^-$ lub NO_3^-) z siarczkiem sodu Na_2S .

Część doświadczalna

Materiały

Do przeprowadzenia syntez zastosowano następujące reagenty o czystości cz.d.a.: $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a także wodę dejonizowaną. Wykorzystane w badaniach odczynniki chemiczne zostały zakupione od firm Warchem sp. z o.o. (Polska) oraz Standard sp. z o.o. (Polska).

Metodyka badań

Ogólna procedura syntezy

W celu otrzymania materiałów siarczkowych przeprowadzono 3 osobne syntezy w kolbach okrągłodennych, trójszyjnych, o pojemności 2 L, wyposażonych w czaszę grzejną (Chemland, Polska), mieszadło mechaniczne (Chemland, Polska), termometr oraz port dozujący z pompą perystaltyczną (Grothen, Chiny). W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano następujące związki: siarczek manganu(II) – MnS , siarczek cyny(II) – SnS oraz siarczek bizmutu(III) – Bi_2S_3 . Syntezy przebiegały zgodnie z reakcjami przedstawionymi na rys. 4.

- a) $\text{MnCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{MnS}\downarrow + 2\text{NaCl}$
 b) $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS}\downarrow + 2\text{NaCl}$
 c) $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{NaNO}_3$

Fig. 4. Synthesis reactions of a) manganese(II) sulfide, b) tin(II) sulfide, and c) bismuth(III) sulfide

Rys. 4. Reakcje syntezy: a) siarczku manganu(II), b) siarczku cyny(II) oraz c) siarczku bizmutu(III)



Dr inż. Patryk JĘDRZEJCZAK (ORCID: 0000-0003-4606-773X) w roku 2020 ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (kierunek inżynieria chemiczna i procesowa, specjalność inżynieria chemiczna). W lipcu 2025 r. z wyróżnieniem obronił pracę doktorską na Wydziale Technologii Chemicznej w dyscyplinie nauki chemiczne. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Budownictwa na Wydziale Inżynierii Lądowej i Transportu Politechniki Poznańskiej. Od lutego 2026 r. jest kierownikiem w projekcie Preludium 24, finansowanym przez NCN. Specjalność – projektowanie i charakterystyka nano- i mikromateriałów, w tym materiałów hybrydowych, oraz zastosowanie produktów odpadowych do zrównoważonych materiałów budowlanych.



Dr hab. inż. Agnieszka KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA (ORCID: 0000-0002-5338-0436) w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W 2011 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej, a w 2024 r. stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne na tym samym wydziale. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Jest również wykonawcą wielu projektów naukowo-badawczych finansowanych m.in. przez NCN czy MNiSW. Specjalność – synteza materiałów nieorganicznych i organiczno-nieorganicznych oraz ich modyfikacje, proces immobilizacji enzymów i określanie aktywności enzymatycznej wytworzonych układów biokatalitycznych oraz zastosowanie ich w różnych procesach biotechnologicznych.

Przygotowano wodne roztwory soli MeX poprzez rozpuszczenie odpowiednio 202 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 151 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz 191 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 500 mL wody dejonizowanej. Wszystkie reakcje prowadzono w stosunku stechiometrycznym. Roztwór wodny MeX umieszczono w kolbie okrągłodennej i wstępnie podgrzano do temp. 30°C. Do reaktora dozowano kroplami roztwór siarczku sodu o objętości 500 mL za pomocą pompy perystaltycznej, jednocześnie mieszając. Zaobserwowano natychmiastowe wytrącanie się osadu. Czas dozowania wynosił 10 min. Roztwór mieszano jeszcze przez 1 h, a następnie wytrącony osad siarczku naprzemiennie filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera i przemywano wodą dejonizowaną. Osad następnie suszono w suszarce laboratoryjnej (Binder, Niemcy) w temp. 105°C przez 24 h, po czym zmielono w młynku laboratoryjnym (Chemland, Polska) i poddano analizie w celu ustalenia składu chemicznego i struktury. Przesącz pobrano do analizy w celu określenia zawartości nieprzereagowanego metalu w fazie wodnej.

Ocena właściwości otrzymanych produktów

Analizę składu chemicznego proszków otrzymanych siarczków przeprowadzono techniką fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii za pomocą spektrometru EDXRF Epsilon 4 (Malvern Panalytical, Wielka Brytania). Oznaczono zawartość siarki, cyny, manganu, bizmutu oraz obecnych zanieczyszczeń.

Oznaczenia pierwiastków w przesączu wykonano za pomocą optycznego spektrometru emisyjnego ICP OES z wykorzystaniem indukcyjnie sprzężonej plazmy argonowej (IRIS/AP, Thermo Jarrell Ash, USA). Urządzenie wyposażone jest w detektor półprzewodnikowy CID (*charge injection device*) oraz układ optyczny typu Echelle. W spektrometrze IRIS zastosowano poziomy system ustawienia palnika. Oznaczenia pierwiastków przeprowadzono metodą krzywej wzorcowej.

Analizę fazową badanych produktów przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) za pomocą urządzenia SmartLab SE (Rigaku, Japonia) z promieniowaniem $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154184$ nm) oraz detektorem 2D HyPix-400.



Dr hab. inż. Łukasz KLAPISZEWSKI, prof. PP (ORCID: 0000-0001-6055-2606), w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (kierunek technologia chemiczna). W 2014 r. uzyskał stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej, a w 2019 r. stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne. Od 2020 r. jest profesorem Politechniki Poznańskiej. Jest ekspertem Narodowego Centrum Nauki, koordynatorem wielu przedsięwzięć realizowanych w i poza Politechniką Poznańską, w tym m.in. Lider Interdyscyplinarnego Centrum Ekotechnologii (od 2025 r.). Profesor Ł. Klapiszewski znajduje się na liście 2% najczęściej cytowanych naukowców świata publikowanej przez prestiżowy Uniwersytet Stanforda.

Specjalność – szeroko rozumiana technologia chemiczna, technologia nisko- i/lub bezodpadowe, zielona chemia, projektowanie, charakterystyka i zastosowanie funkcjonalnych materiałów/biomateriałów/materiałów hybrydowych oraz wykorzystanie kompozytów polimerowych, cementowych oraz biokompozytów.

* Adres do korespondencji:

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, e-mail: ariel.pawlowski@doctorate.put.poznan.pl lub lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl

Wzorce dyfrakcyjne rejestrowano w zakresie kątów 2θ 5–80° (prędkość skanowania 4°/min, krok pomiarowy 0,04°). Identyfikację faz krystalicznych wykonano za pomocą oprogramowania Rigaku SmartLab Studio II Suite, a rozmiary krystalitów wyznaczono metodą Scherrera.

W celu oceny jednorodności struktury badanych produktów przeprowadzono analizę mikrostrukturalną z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Tescan Vega 3 (Tescan, Czechy). Wszystkie próbki będące proszkami suszono przez 24 h w 105°C, a następnie napyłano cienką warstwą przewodzącego materiału do analizy.

Stabilność termiczną otrzymanych siarczków zbadano metodą termogravimetryczną (TGA), stosując termowagę STA 449 F3 (Netzsch, Niemcy). Do analiz użyto próbek o masie ok. 10 mg, umieszczonych w tyglu z Al_2O_3 . Próbki ogrzewano w zakresie temp. 30–1000°C, z szybkością 10°C/min, przy przepływie azotu wynoszącym 40 cm³/min.

Wyniki badań i ich omówienie

W celu kompleksowej oceny jakości otrzymanych produktów oraz charakterystyki przebiegu procesu syntezy siarczków zastosowano szereg wzajemnie komplementarnych technik instrumentalnych, w tym XRD, EDXRF, ICP OES, SEM oraz TGA. Ze względu na wysoką lotność siarczków oraz znaczące straty materiału podczas mineralizacji, oznaczenia chemiczne fazy stałej są szczególnie problematyczne. W tym kontekście technikę EDXRF uznano za najbardziej odpowiednią niedestrukcyjną metodę analizy składu chemicznego, umożliwiającą precyzyjne określenie zawartości pierwiastków w próbkach proszkowych.

Wyniki analizy składu pierwiastkowego proszków badanych siarczków przedstawiono w tabeli 2. Zgodnie z wartościami stechiometrycznymi skład siarczków powinien wynosić: 63,19% Mn i 36,81% S dla MnS ; 78,77% Sn i 21,23% S dla SnS oraz 81,32% Bi i 18,68% S dla Bi_2S_3 . W próbkach ciekłych mieszanin poreakcyjnych SnS i Bi_2S_3 nie wykryto obecności cyny ani bizmutu, natomiast dla syntezy MnS oznaczono zawartość manganu na poziomie 0,57±0,08 mg/L, co było zgodne z wartościami w stanie równowagi, przedstawionymi w literaturze.

Na podstawie uzyskanych danych oszacowano czystość otrzymanych związków na poziomie 89,39% dla MnS , 88,48% dla SnS oraz 76,98% dla Bi_2S_3 , przy czym ocena czystości została przeprowadzona na podstawie danych pierwiastkowych uzyskanych metodą EDXRF. Głównym zidentyfikowanym zanieczyszczeniem był produkt uboczny reakcji NaCl , co sugeruje niedostateczne przemywanie osadu podczas filtracji. Podwyższony stosunek zawartości procentowej metalu do siarki w porównaniu z wartościami teoretycznymi prawdopodobnie wynikał z obecności nieprzereagowanych prekursorów metali. Obecność pozostałości NaCl mogła wpływać na właściwości fizykochemiczne proszków, co należy uwzględnić w dalszych badaniach materiałowych.

Następnym etapem badań było przeprowadzenie analizy z wykorzystaniem techniki dyfrakcji rentgenowskiej, której

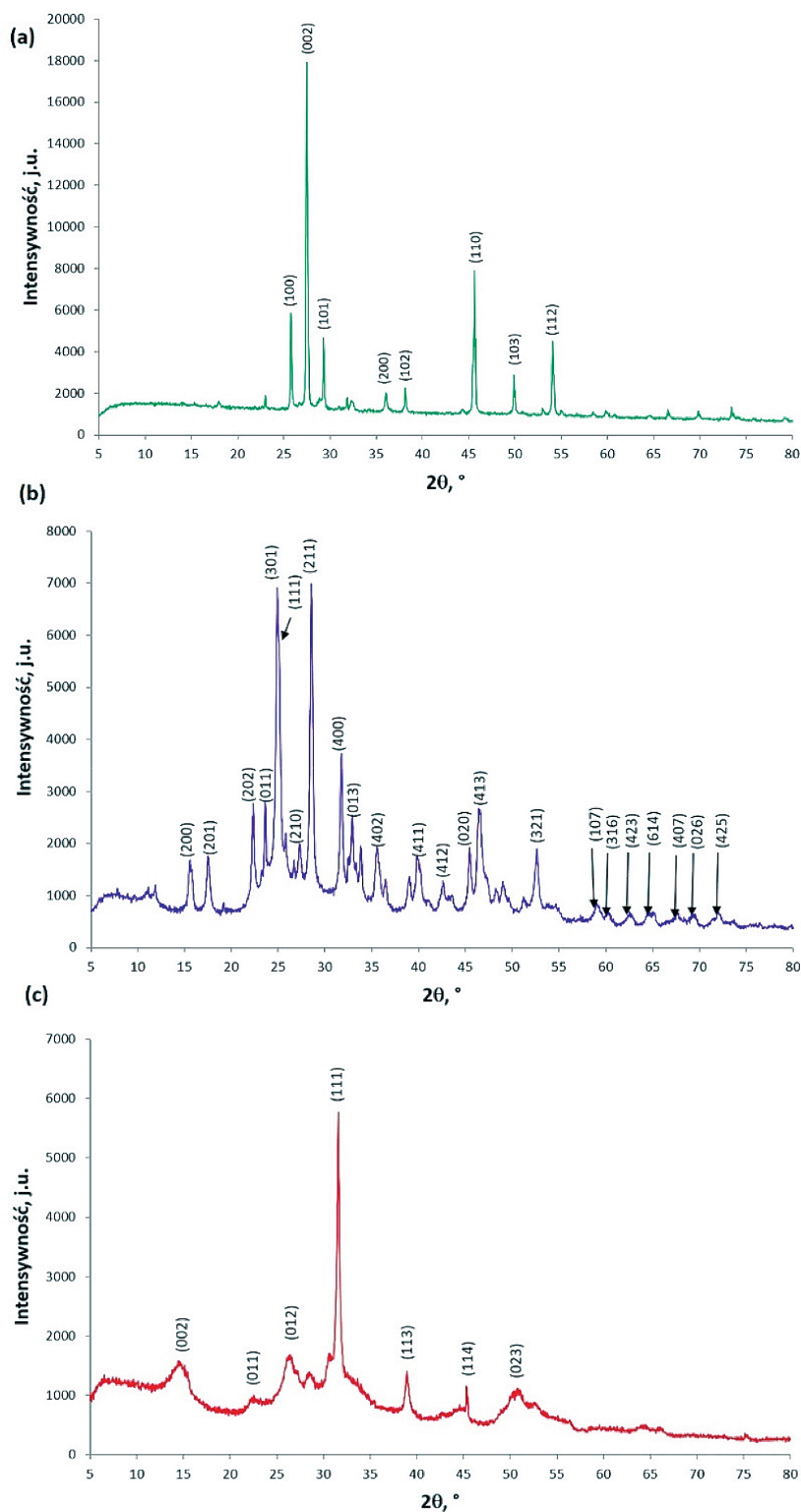


Fig. 5. XRD patterns of sulfides: a) MnS, b) Bi₂S₃ and c) SnS

Rys. 5. Dyfraktogramy XRD otrzymanych siarczków: a) MnS, b) Bi₂S₃ i c) SnS

celem było potwierdzenie właściwości strukturalnych otrzymanych materiałów i ich czystości fazowej. Wyniki analizy rentgenostrukturalnej otrzymanych próbek przedstawiono na rys. 5. Położenia i względne intensywności pików dla analizowanych próbek siarczków były zgodne z kartami wzorcowymi Crystallography Open Database (COD). Dla próbki siarczku manganu(II) główną zidentyfikowaną fazą był γ -MnS o strukturze rambergitu (układ heksagonalny,

grupa przestrzenna P6₃mc, COD #9008871)¹³. Dla siarczku bizmutu(III) zarejestrowane piki dyfrakcyjne potwierdzały strukturę bizmutynitu (układ rombowy, grupa przestrzenna Pnma, COD #9003472), natomiast dla siarczku cyny(II) piki dowodziły obecności fazy α -SnS o strukturze herzenbergitu (układ rombowy, grupa przestrzenna Cmcmm, COD #9008295).

Przeprowadzona analiza dyfraktometryczna potwierdziła otrzymanie krystalicznych siarczków MnS, Bi₂S₃ i SnS o wysokiej czystości fazowej (brak dodatkowych intensywnych refleksów dla faz wtórnych). Wielkości krystalitów wyznaczone dla MnS, Bi₂S₃ oraz SnS wynosiły odpowiednio 73, 23 i 5 nm, wskazując na nanokrystaliczny charakter analizowanych materiałów, co było zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi siarczków metali otrzymywanych w reakcjach strąceniowych w roztworach wodnych^{14–17}.

W celu szczegółowej analizy mikrostruktury i morfologii cząstek zsyntezowanych siarczków wykonano zdjęcia SEM, przedstawione na rys. 6. Analiza obrazów SEM ujawniła wyraźne zróżnicowanie morfologii oraz mikrostruktury badanych siarczków. W przypadku siarczku manganu można zaobserwować relatywnie drobną mikrostrukturę, złożoną głównie z agregatów cząstek o morfologii zbliżonej do sferycznej (rys. 6a i 6b) i średnicy ok. 2 μ m. Uzyskane wyniki były zgodne z doniesieniami literaturowymi, w których synteza prowadzona w temperaturze pokojowej powodowała powstanie cząstek o podobnej morfologii. Zastosowanie metody hydrotermalnej, w której reakcja przebiega w podwyższonych temp. 150–350°C, umożliwiało uzyskanie bardziej zróżnicowanych struktur krystalicznych, w tym cząstek o morfologii heksagonalnej, pręcikowej, płatkowej lub tzw. kwiatowej^{18–20}.

Podobne zależności obserwowano dla próbek SnS (rys. 6c i 6d), gdzie przeważającą strukturę stanowiły drobne cząstki o średnicy ok. 2 μ m. Salavati-Niasari i współpracownicy²¹ wykazali, że wzrost temperatury reakcji prowadzi do formowania się struktur płytkowych i rozetowych w przypadku siarczku cyny(II).

Z kolei cząstki Bi₂S₃ charakteryzowały się formą sferyczno-płytkową i wykazywały zwiększoną skłonność do agregacji (rys. 6e i 6f). Mechanizm rekrystalizacji, agregacji i formowania się struktur gąbczastych lub igielkowych, zależnych od temperatury procesu strącania opisano w badaniach Carrasco-González i współpracownicy¹⁵.

Cechą wspólną wszystkich otrzymanych siarczków był relatywnie mały rozmiar cząstek (1–20 μ m) oraz stosunkowo słabo rozwinięta struktura, co najprawdopodobniej

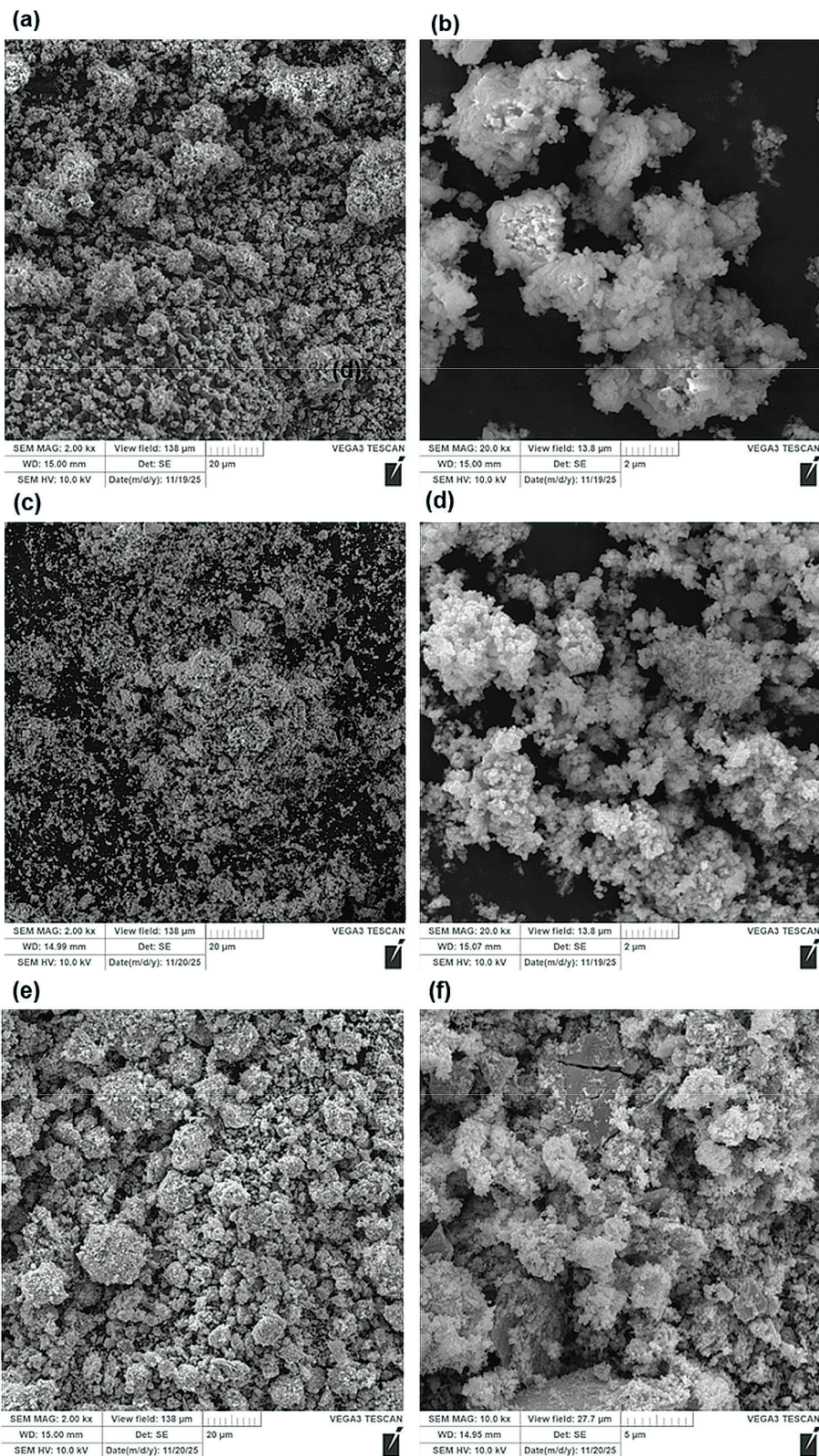


Fig. 6. SEM images of the samples: a, b) MnS, c, d) SnS, and e, f) Bi₂S₃, shown at different magnifications
 Rys. 6. Zdjęcia SEM próbek: a, b) MnS, c, d) SnS oraz e, f) Bi₂S₃, przedstawione w różnych powiększeniach

wynikało z ograniczonego czasu krystalizacji. Różnice pomiędzy wielkością krystalitów a rozmiarem obserwowanych mikroskopowo cząstek (struktur) mogły wynikać z agregacji/aglomeracji nanokrystalitów, co prawdopodobnie wskazywało na hierarchiczną strukturę analizowanych materiałów¹⁴.

Jednym z kluczowych parametrów decydujących o przydatności napełniaczy w materiałach ciernych jest ich stabilność termiczna. Na rys. 7 przedstawiono krzywe termograwimetryczne otrzymanych siarczków. Wszystkie krzywe wykazywały niewielki ubytek masy w zakresie temp. 100–200°C, co można przypisać utracie zaadsorbowanej wody. Dla próbki siarczku manganu (krzywa zielona) obserwowano rozpad dwuetapowy: pierwsza faza w zakresie 200–300°C odpowiadała ubytkowi masy o ok. 14%, natomiast druga faza w zakresie 400–600°C wiązała się z dalszym ubytkiem masy o ok. 11%. Dla porównania, siarczek manganu otrzymany przez Tailora i współpr.²²) wykazywał mniejszą stabilność termiczną, z wyraźnym ubytkiem masy ok. 38% w pierwszym etapie oraz całkowitym ubytkiem na poziomie 45%.

W przypadku siarczku cyny (krzywa czerwona) nie zaobserwowano istotnego ubytku masy w zakresie 200–550°C. W dalszym przedziale temperatur (550–700°C) odnotowano ubytek masy rzędu 6%, co mogło być związane z częściową dysocjacją siarki. Otrzymany związek pozostawał stabilny termicznie do temp. ok. 750°C, przy całkowitym ubytku masy ok. 13%, a dalszy wzrost temperatury prowadził do gwałtownego rozkładu. Dante i współpr.²³) zarejestrowali podobną krzywą TGA dla materiału siarczkowego otrzymanego w reakcji w fazie stałej, uzyskując produkt o zbliżonej stabilności termicznej w całym zakresie temperatur.

Siarczek bizmutu (krzywa niebieska) charakteryzował się bardzo wysoką stabilnością termiczną w zakresie 30–675°C, z ubytkiem masy ok. 10%. Dla porównania Lu i współpr.²⁴) w swoich badaniach, przeprowadzonych w atmosferze azotu, w temp. do 500°C dla czystego i modyfikowanego Bi₂S₃, uzyskali jeszcze bardziej stabilny produkt (ubytek masy ok. 2% przy zastosowaniu metody hydrotermalnej).

Wszystkie zsyntezowane siarczki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną (ubytek masy < 30%) w zakresie temp. 25–600°C, odpowiadającym typowym warunkom pracy układów hamulcowych. Wynik ten wskazuje na istotny potencjał aplikacyjny badanych materiałów w sektorze motoryzacyjnym.

Table 1. Solubility products of selected metal sulfides at 25°C^[10,11]

Tabela 1. Iloczyn rozpuszczalności wybranych siarczków metali w 25°C^[10,11]

Związek chemiczny	pK _{sp}	Rozpuszczalność, g/dm ³
Bi ₂ S ₃	98,8	3,5·10 ⁻¹⁸
FeS	18,8	3,5·10 ⁻⁸
MnS	13,3	1,9·10 ⁻⁵
SnS	27,5	2,7·10 ⁻¹²
ZnS	24,5	5,5·10 ⁻¹¹
CuS	35,9	1,1·10 ⁻¹⁶
Sb ₂ S ₃	30,0	1,3·10 ⁻⁴

Table 2. Chemical composition of synthesized sulfides

Tabela 2. Skład chemiczny zsyntezowanych siarczków

Związek chemiczny	Udział pierwiastka, % mas.		
	metal	siarka	zanieczyszczenia
MnS	65,43	32,90	1,67
SnS	77,69	18,79	3,52
Bi ₂ S ₃	84,42	14,38	1,20

obszarem dalszych badań pozostaje także optymalizacja parametrów prowadzenia syntezy, takich jak czas krystalizacji, temperatura reakcji, stężenie reagentów oraz pH roztworu reakcyjnego.

Autorzy pragną podziękować Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wsparcie finansowe w ramach działalności statutowej, a także w wyniku działań związanych z Programem Doktorat Wdrożeniowy, umowa nr DWD/8/0100/2024 z dnia 17.01.2025 r.

Otrzymano: 17-03-2026

Zrecenzowano: 29-03-2026

Zaakceptowano: 31-03-2026

Opublikowano: 27-04-2026

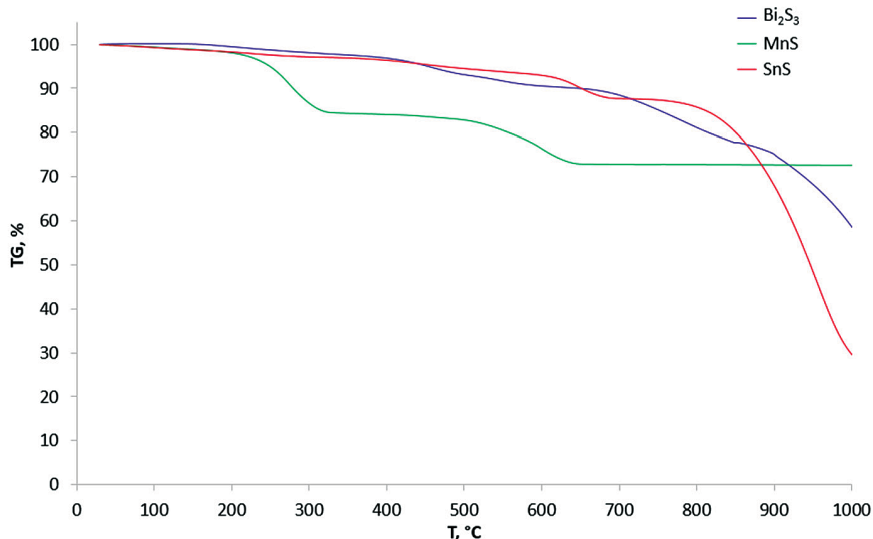


Fig. 7. TGA curves of synthesized sulfides

Podsumowanie

Uzyskane rezultaty wskazują, że metoda strącania stanowi efektywne i perspektywiczne podejście do wytwarzania napelniczy siarczkowych przeznaczonych do materiałów ciernych. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość otrzymywania siarczków metali o kontrolowanym składzie fazowym, określonej morfologii oraz wysokiej stabilności termicznej przy zastosowaniu niskotemperaturowej syntezy z roztworów wodnych. Otrzymane wyniki wskazują, że technika ta może stanowić alternatywę dla konwencjonalnych procesów wysokotemperaturowych, oferując większą elastyczność w projektowaniu właściwości fizykochemicznych napelniczy, takich jak rozmiar cząstek, stopień krystaliczności i stechiometria.

Praktyczne zastosowanie otrzymanych siarczków jako napelniczy do materiałów ciernych wymaga jednak dalszych badań obejmujących ocenę właściwości tribologicznych, w tym współczynnika tarcia, skuteczności hamowania, odporności na zużycie oraz emisji cząstek stałych PM10 i PM2,5. Istotnym kierunkiem dalszych prac jest również optymalizacja warunków suszenia i mielenia w celu ograniczenia aglomeracji cząstek, a także skalowanie procesu do warunków półtechnicznych. Perspektywnym

LITERATURA

- [1] T. Orłowski, *Wpływ wybranych napelniczy na właściwości użytkowe bezazbestowych hamulcowych materiałów ciernych*, Praca doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań 2012.
- [2] P. Balaji, B.S. Rajan, K. Sathickbasha, P.B. Sethupathi, D. Magadevan, *Tribol. Int.* 2024, **191**, 109109.
- [3] W. Österle, A.I. Dmitriev, *Lubricants* 2016, **4**, 5.
- [4] S.J. Kim, M.H. Cho, K.H. Cho, H. Jang, *Tribol. Int.* 2007, **40**, 15.
- [5] R.C. Dante, *Handbook of friction materials and their applications*, Elsevier, Cambridge 2016.
- [6] *Pat. światowy* WO1999052997 (1999).
- [7] *Pat. USA* US8197585B2 (2012).
- [8] Rozporządzenie (UE) 2024/1257 w sprawie homologacji typu pojazdów silnikowych i silników oraz układów, komponentów i oddzielnych zespołów technicznych przeznaczonych do takich pojazdów, w odniesieniu do emisji i trwałości akumulatora (Euro 7), *Dz.U. UE* 2024 L 1257.
- [9] H. Estay, L. Barros, E. Troncoso, *Minerals* 2021, **11**, 1385.
- [10] A.E. Lewis, *Hydrometallurgy* 2010, **104**, 222.
- [11] J. Monhemius, *Trans. Inst. Min. Metall.* 1977, **86**, 202.
- [12] Praca zbiorowa, *Poradnik fizykochemiczny*, WNT, Warszawa 1974.
- [13] X. Zhang, L. Zeng, Y. Wang, J. Tian, J. Wang, W. Sun, *J. Environ. Manage.* 2023, **344**, 118462.
- [14] A.M. Ferretti, S. Mondini, A. Ponti, *Manganese sulfide (MnS) nanocrystals. Synthesis, properties, and applications*, *IntechOpen*, London 2016.
- [15] J.A. Carrasco-González, R. Ortega-Amaya, E. Díaz-Torres, M.A. Pérez-Guzmán, M. Ortega-López, *Materials* 2024, **17**, 1818.
- [16] M.R. Arefi-Rad, H. Kafashan, *Ceram. Int.* 2024, **50**, 31826.
- [17] M. Chaudhari, S. Chaki, S.M. Bharthaniya, A.M. Agarwal, *Discov. Chem.* 2024, **1**, 60.
- [18] D.D. Renuka, T. Sivanesan, R.M. Muthukrishnan, D. Pourkodee, P.A.Y. Mohammed, S.M.K. Abdul, R. Ranjani, *Chem. Phys. Impact* 2024, **8**, 100605.
- [19] F.M. Michel, M.A.A. Schoonen, X.V. Zhang, S.T. Martin, J.B. Parise, *Chem. Mater.* 2006, **18**, 1726.
- [20] J. Yu, H. Tang, *J. Phys. Chem. Solids* 2008, **69**, 1342.
- [21] M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, F. Davar, *J. Alloys Compd.* 2010, **492**, 570.
- [22] J.P. Tailor, A.J. Khimani, S.H. Chaki, M.P. Deshpande, 2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017), Bikaner, 24–25 November 2017, 1953.
- [23] R. Dante, A. Slipecevic, M. Andreoni, M. Cotilli, *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 2018, **11**, 89.
- [24] H. Lu, X. Jin, S. Tong, M. Jin, Z. Zhu, J. Fang, G. Zhong, J. Chen, M. Deng, F. Chen, *Chem. Eng. Technol.* 2023, **46**, 2233.