

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-14

# NTO 结晶及改性技术研究进展

胡兴泉, 吴灏, 张义迎, 许诚, 翟连杰, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是典型的不敏感含能材料,兼具感度低、能量高以及制造工艺简单等特点,近年来受到了研究者的广泛关注。NTO 晶体形貌、粒度大小等结晶特性是其制造和应用的关键环节,直接影响产品的流散性、堆积密度、感度以及爆轰性能。研究从 NTO 结晶基础、粒度形貌调控、共晶及包覆角度系统综述了 NTO 结晶及改性技术研究进展,重点介绍了 NTO 在常用溶剂中的结晶热力学和动力学、以及球形化结晶技术,指出了通过共晶和包覆方法实现 NTO 能量和安全相互兼顾的有效策略。建议进一步开展或加强基于水体系的绿色结晶、球形单晶制备、结晶器设计与流场模拟等方面研究,为结晶工艺精确调控和工业生产提供支撑,加速形成满足不同应用场景的多规格 NTO 结晶产品。

**关键词:** NTO; 结晶; 粒度形貌; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025019

## 0 引言

以不敏感含能材料为核心的安全弹药技术受到世界各国的高度重视,其中 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)作为典型的不敏感含能材料,备受研究者的青睐,被广泛用于研制各类 NTO 基不敏感火炸药配方,推动安全弹药的发展。NTO 感度低,能量水平相对高,密度为  $1.936 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $8700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为  $34.9 \text{ GPa}$ ,爆轰能量接近于黑索今(RDX),撞击和摩擦感度远低于 RDX,是为数不多的 RDX 级不敏感含能材料<sup>[1-3]</sup>。同时,NTO 合成工艺简单、成本低,通过硝酸一步硝化制备,粗品经水洗后收率 80% 以上,有利于工业化生产。NTO 优异的安全特性使其在浇铸 PBX 炸药、熔铸炸药和模压炸药配方中显现出较大的应用前景<sup>[4-5]</sup>。

NTO 制造过程中,合成技术较为成熟且已实现批量生产,但结晶技术仍然存在一定难度,进一步影响了

NTO 在火炸药配方中的应用性能。NTO 的晶体形貌和粒度直接影响了产品的流动性、分散性、堆积密度及感度,进而影响爆轰性能。不同结晶体系中 NTO 可呈棒状、块状以及球形等不同形态,粒度大小也随工艺条件从纳米级到百微米级不等,这对满足熔铸、压装、浇注等火炸药配方工艺需求起到重要支撑作用<sup>[6]</sup>。随着高性能火炸药对高品质 NTO 使用需求,进一步深入开展 NTO 结晶调控与改性从而提升其性能将是未来研究的热点。

国内对 NTO 结晶的研究虽然起步晚于国际水平,但近几年来取得了显著的进展。研究旨在对这一领域的关键技术和科学问题进行综述,聚焦 NTO 的溶解度、热力学性质、结晶动力学过程,以及不同方法对 NTO 的形貌和粒度的精确调控策略。此外,还探讨了 NTO 共晶技术和结晶包覆技术的最新研究动态,这些技术对于优化 NTO 复合物的性能和应用具有重要意义。本综述旨在为国内的研究人员提供一个全面的参考框架,推动 NTO 及相关材料研究的进一步发展。

## 1 结晶基础数据

### 1.1 NTO 溶解度

溶解度等相平衡数据的确定是优化结晶工艺的基础

收稿日期: 2025-01-24; 修回日期: 2025-03-08

网络出版日期: 2025-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(2227051070)

作者简介: 胡兴泉(2001-),男,硕士研究生,主要从事含能材料制备工艺研究。e-mail: xingquan\_hu@stu.xjtu.cn

通信联系人: 翟连杰(1988-),男,研究员,主要从事含能材料制备工艺研究。e-mail: trihever0210@126.com

引用本文: 胡兴泉,吴灏,张义迎,等. NTO 结晶及改性技术研究进展[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025019.

HU Xing-quan, WU Hao, ZHANG Yi-ying, et al. Research Progress of NTO Crystallization and Modification Technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2025019.

础<sup>[7]</sup>。在不同溶剂体系中,溶解度及溶解热力学性质的获取对于产品质量指标如晶体结构、晶体形状、晶体尺寸及其分布的控制有重要作用<sup>[8]</sup>。

### 1.1.1 含水溶剂体系的溶解度

含水溶剂体系广泛用于 NTO 的溶解度研究,主要包括 H<sub>2</sub>O 以及 H<sub>2</sub>O/N-甲基吡咯烷酮(NMP)、H<sub>2</sub>O/硝酸、H<sub>2</sub>O/醇类以及 H<sub>2</sub>O/硝酸羟胺(HAN)和 H<sub>2</sub>O/硼酸(HB)等二元混合体系。不同溶剂体系的研究主要关注 NTO 的溶解度随温度和溶剂组成的变化趋势,以优化 NTO 的结晶过程、提高合成收率或指导含能材料的配方设计。

KIM 等<sup>[9]</sup>研究了 NTO 在 35~95 °C 范围内的 H<sub>2</sub>O 中的溶解度,结果表明,NTO 溶解度随温度升高而增加。进一步的研究<sup>[10]</sup>表明,在 20~100 °C 范围内,NTO 在 NMP 中的溶解度明显高于在 H<sub>2</sub>O 中的溶解度,且 NTO 在 H<sub>2</sub>O/NMP 二元体系中的溶解度随温度升高及 NMP 含量增加而增大(图 1)。此外,NTO 在 H<sub>2</sub>O/NMP 混合溶剂中的溶解度数据表明随着 H<sub>2</sub>O 含量的提高,NTO 的溶解度显著降低。这一趋势可能源于水的极性较高,使 NTO 分子的溶剂化能力降低,从而限制其溶解行为。兰贯超等<sup>[11]</sup>也测量了 NTO 在 H<sub>2</sub>O/NMP 体系下的溶解度,发现修正的 Jouyban-Acree 模型与实验值拟合误差小。这些研究表明 NTO 在含水混合体系中的溶解度受温度和溶剂组成的双重影响。在水体系中,溶解度随温度升高单调递增,而在 H<sub>2</sub>O/NMP 二元体系中,NMP 的加入可显著提高 NTO 的溶解度,但过高的水含量则会抑制溶解过程。这为调控冷却结晶工艺提供了理论依据——采用低 NMP 配比(质量分数<20%)可在 278.15 K 时实现≥80% 收率。

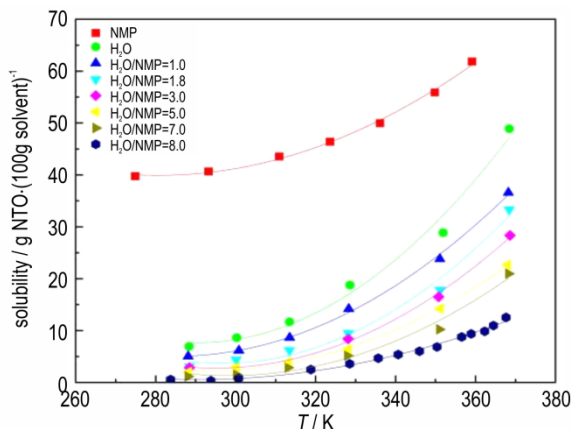


图 1 NTO 在 H<sub>2</sub>O/NMP 混合溶剂中的溶解度<sup>[9]</sup>

Fig.1 Solubility of NTO in H<sub>2</sub>O/NMP mixed solvent<sup>[9]</sup>

Zbarsky 等<sup>[12]</sup>对 NTO 在 0~80% 浓度的硝酸水溶液中的溶解行为进行了研究,发现当硝酸浓度在 30% 到 70% 范围内时,NTO 的溶解度几乎不随硝酸浓度变化,而主要受温度影响,即随着温度升高,NTO 溶解度逐渐增大。此外,也有研究表明 NTO 在 H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> 中的溶解度用 Apelblat 模型拟合效果较好<sup>[11]</sup>(图 2)。研究 NTO 在 H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> 中的溶解度,对于 NTO 反应结晶具有重要指导意义:通过控制硝酸浓度在 30%~70%,可在室温条件下实现快速结晶分离,避免高温硝化操作引发的安全风险。

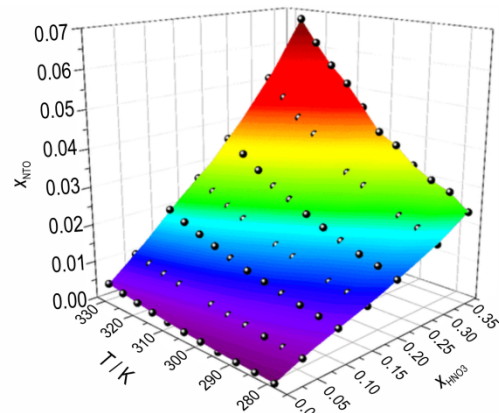


图 2 NTO 在 H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> 二元体系中的溶解度<sup>[11]</sup>

Fig.2 Solubility of NTO in H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> mixed solvent<sup>[11]</sup>

Wang 等<sup>[13]</sup>采用动态法在 278.15~318.15 K 范围内研究了不同 H<sub>2</sub>O/醇类混合体系中 NTO 的溶解行为,并结合高效液相色谱法分析了液相组成。实验表明,NTO 在醇类/水体系中的溶解度随醇含量和温度的增加而升高,并且不同醇类对 NTO 溶解度的影响存在差异。在 298.15 K 时,各混合体系的溶解度顺序为: H<sub>2</sub>O/异丙醇>H<sub>2</sub>O/乙醇>H<sub>2</sub>O/甲醇(图 3a)>乙醇/乙酸乙酯>甲醇/乙酸乙酯。此外,与 KIM 等<sup>[10]</sup>的研究结果相比,H<sub>2</sub>O/甲醇与 H<sub>2</sub>O/乙醇体系的溶解度数据存在一定差异,最大相对误差分别为 13.53% 和 21.17%。这一差异可能由实验方法、溶剂纯度的不同所致,提示后续研究需进一步优化实验方法,提高数据的准确性。对比兰贯超等<sup>[11]</sup>测定的 NTO 在 H<sub>2</sub>O/乙醇混合体系中的溶解度,结果表明,采用 Apelblat 模型、(CNIBS)/R-K 模型及 Jouyban-Acree 模型(图 3b)对溶解度数据进行拟合,发现上述模型均能较好地描述溶解度随温度的变化规律,且与 Wang 等人测得的数据相吻合。

郭昊琪等<sup>[14]</sup>利用动态激光监测法测定了 NTO 在 H<sub>2</sub>O/HAN 和 H<sub>2</sub>O/HB 体系中的溶解度,实验结果表明,在 278.15~318.15 K 范围内,NTO 的溶解度随温

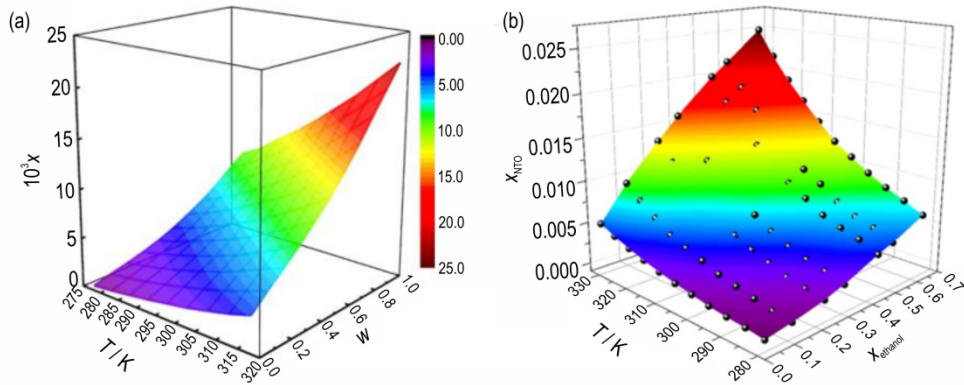


图3 (a) NTO(x)在H<sub>2</sub>O/甲醇(w)溶液中的摩尔分数溶解度<sup>[13]</sup>; (b)用Jouyban-Acree模型拟合 NTO在H<sub>2</sub>O/乙醇二元溶剂中的溶解度<sup>[11]</sup>

Fig.3 (a) Molar fraction solubility of NTO(x) in methanol (w) /water (1-w) solutions<sup>[13]</sup>, (b) The solubility of NTO in water/ethanol binary solvent was fitted with Jouyban-Acree model<sup>[11]</sup>

度升高而增加。这类研究的目的是为含NTO的HAN基固体推进剂配方设计提供溶解度数据支持,以优化推进剂的性能与稳定性。

### 1.1.2 有机溶剂体系的溶解度关系

KIM等<sup>[15]</sup>研究了NTO在-13~95℃范围内与C1~C7伯醇的溶解度(图4)。通过Apelblat方程和NRTL模型对实验数据进行拟合,结果表明,两者均能较好地拟合实验数据,NTO的溶解度随温度升高而增加,但随着醇分子中碳链长度的增长,NTO的溶解度逐渐减小。李娜等<sup>[16]</sup>研究了NTO在DMSO和NMP中的溶解数据,得到NTO在25℃下的溶解动力学方程,其中在DMSO溶液中是 $d\alpha/dt=10-3.78(1-\alpha)^{0.98}$ ,在NMP溶液中是 $d\alpha/dt=10-3.74(1-\alpha)^{1.06}$ 。兰贯超等<sup>[11]</sup>通过重量法研究了NTO在278.15~328.15 K范围内,分别在9种纯有机溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、甲酸、乙酸乙酯、乙腈、甲苯和正己烷)中的溶解度(图5),结果表明NTO的溶解度随温度升高而增大。此外,NTO在低极性溶剂(如甲苯和正己烷)中的溶解度较低,表明这些溶剂可以作为反溶剂用于NTO的结晶过程。

综合以上研究表明,NTO在不同溶剂体系中的溶解度表现出明显的温度依赖性,而醇类溶剂中碳链长度的增加和极性的增强会显著影响NTO的溶解度。尤其是在低极性溶剂中的溶解度较低,为NTO的结晶过程提供了有力的依据。在实际应用中,通过选择合适的溶剂体系及控制温度,可以有效地调控NTO的溶解度,优化结晶工艺。后续研究应进一步探讨溶剂极性、温度以及其他溶剂类型对NTO溶解度的影响,以实现更高效的结晶过程和更好的溶剂筛选策略。

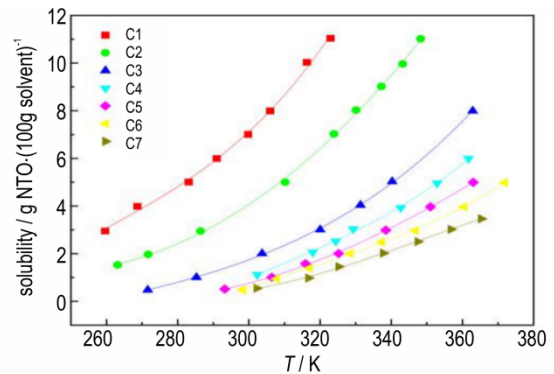


图4 NTO在C1~C7伯醇中的溶解度<sup>[15]</sup>

Fig.4 Solubility of NTO in C1-C7 primary alcohols<sup>[15]</sup>

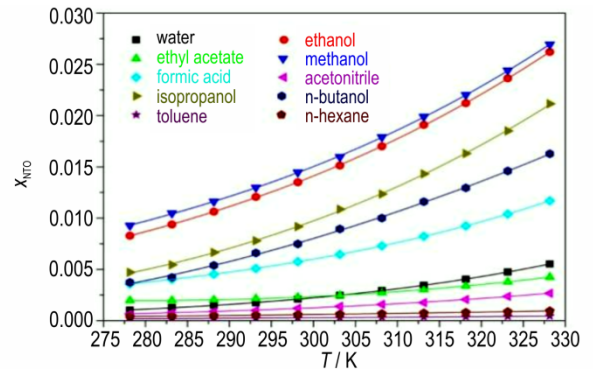


图5 NTO在9种纯有机溶剂中的溶解度<sup>[11]</sup>

Fig.5 The solubility of NTO in nine pure organic solvents<sup>[11]</sup>

## 1.2 热力学性质

NTO晶体成核主要受到热力学条件如表面张力、界面能和介稳区宽度的影响。

### 1.2.1 介稳区

介稳区宽度是饱和溶液以给定的线性冷却速率冷却,直到第一个晶体出现,饱和温度和结晶温度之差,一般用溶解度曲线和最大过饱和度得到的介稳区宽

度。介稳区宽度, 作为一个关键成核参数, 显著受到结晶操作条件(例如冷却速率和溶液组成)的影响<sup>[17-18]</sup>。

KIM等<sup>[19]</sup>研究了NTO在水和NMP混合溶剂中的成核行为, 研究显示, 当使用H<sub>2</sub>O/NMP混合溶剂时, NTO溶液的介稳区宽度随着冷却速率的增加和H<sub>2</sub>O/NMP比例的降低而扩大, 表明水作为反溶剂在成核过程中起到了促进作用。进一步地, 利用超声波技术可以将介稳区宽度减半, 优化了成核过程。Wang等<sup>[20]</sup>研究了NTO在乙醇溶液中降温结晶过程, 在对数坐标下不同饱和温度下的冷却速率与介稳区( $\Delta T_{\max}$ )的关系(图6), 发现冷却速率与介稳区成线性相关, 表明溶液中NTO的介稳区宽度随着冷却速率的增大而增大, 这与KIM等人的结论相一致, 但是未能通过介稳区变化深入分析成核过程机理。

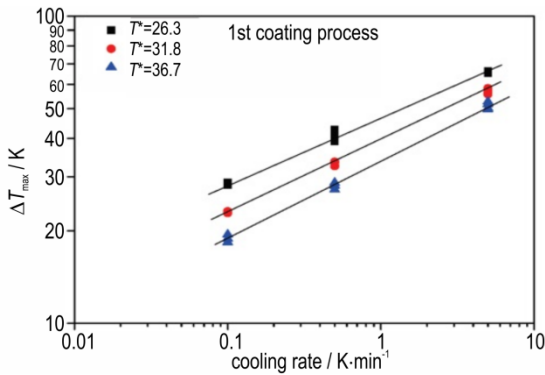


图6 不同饱和温度下的冷却速率与介稳区( $\Delta T_{\max}$ )的关系<sup>[20]</sup>

Fig.6 The relationship between the cooling rate and the metastable zone ( $\Delta T_{\max}$ ) at different saturation temperatures<sup>[20]</sup>

### 1.2.2 界面能

界面能可由经典一级成核理论求得且主要与温度有关, KIM等<sup>[21]</sup>在混合溶剂的环境中, 界面能与温度之间呈现出良好的线性关系, 随着温度的升高和H<sub>2</sub>O/NMP比例的增加, 界面能下降, 这表明水分子可能促使聚集成簇的球晶更容易形成, 从而导致介稳区宽度的减小(图7)。Wang等<sup>[20]</sup>在研究NTO结晶包覆 $\beta$ -HMX晶体时发现NTO包覆层结晶时界面能较低, 包裹有NTO的HMX晶体可以增强包被晶体(NTO)的成核, 这是由于介稳区宽度的减小。所以, 界面能随介稳区宽度和浓度的减小而减小。

此外, 吕家荣等<sup>[22]</sup>通过在不同溶剂(水、甲醇、乙醇及其混合溶剂)中研究NTO的热力学性质, 发现NTO的表面张力随溶解度的增加而减少, 使得晶核更易于形成; 同时, 随着温度的升高, 表面熵因子下降, 从而使晶体生长变得更加容易。通过计算NTO在这些

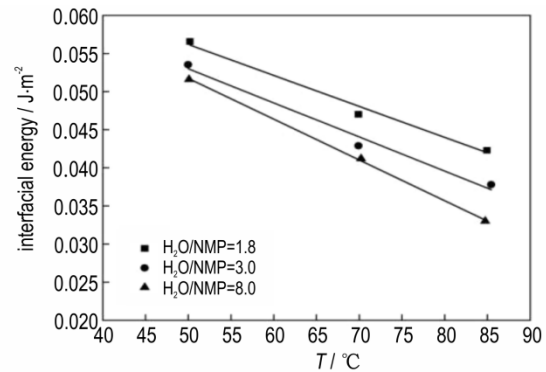


图7 温度和水/NMP比对界面能的影响<sup>[21]</sup>

Fig.7 Effects of temperature and water/NMP ratio on interfacial energy<sup>[21]</sup>

溶剂中的溶解焓、溶解熵和吉布斯自由能, 发现NTO的溶解过程是一个吸热且自发的过程, 其中熵的贡献对吉布斯自由能的影响大于焓的贡献。这些发现不仅揭示了NTO结晶过程的热力学和动力学机制, 而且提供了通过调节溶液组成和利用物理方法(如超声波)来控制和优化结晶过程的可能途径。

### 1.3 结晶动力学

KIM等<sup>[23]</sup>使用Nývlt模型研究NTO在H<sub>2</sub>O/NMP体系中的晶体生长动力学: 在303 K的条件下, 使用不同H<sub>2</sub>O/NMP比值的混合溶剂进行的实验, 发现结晶生长速率与过饱和度之间存在线性关系。当H<sub>2</sub>O/NMP比值分别为1.8、3.0及8.0时(图8), 总生长级数(对于过饱和度)分别是3.62、2.67和2.04。这一发现表明, 随着H<sub>2</sub>O/NMP混合溶剂中水含量的增加, NTO的结晶生长速率显著提高, 而随着NMP含量的增加, 总生长级数也相应提高。这说明水在NTO球晶生长过程中起到了促进作用, 特别是当系统趋近于NTO/H<sub>2</sub>O的双组分系统时, 水对NTO球晶生长的促进作用更为显著。

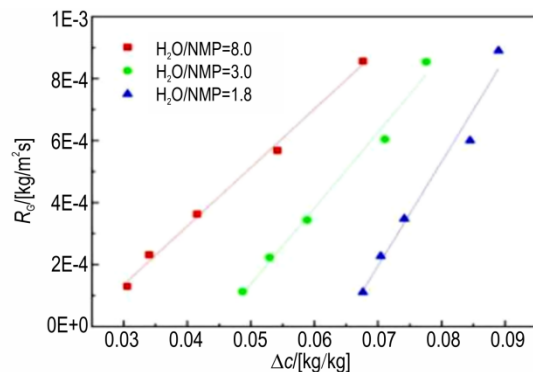


图8 结晶生长速率与过饱和度关系<sup>[23]</sup>

Fig.8 Relationship between crystal growth rate and supersaturation<sup>[23]</sup>

此外, KIM 等<sup>[24]</sup>使用 Arrhenius 方程考察温度对结晶生长速度的影响, 在  $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$  比值为 1.8、3.0 及 8.0 的条件下, 冷却速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 可以形成大量的球晶, 同时计算了 NTO 在这三种混合溶剂中的总生长活化能分别为  $77.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $61.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、和  $51.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明随着水含量的增加, 形成 NTO 结晶所需的活化能降低。

在过饱和溶液中增加水含量会加快 NTO 结晶的生长速率, 但这并不影响 NTO 晶体的结构, 仍然形成球形聚晶。这表明, 随着水含量的增加, 不仅加快了溶质扩散至系统内, 不仅加速了结晶单元的集成, 还促进了其快速融入结晶结构。因此, NTO 球形聚晶的生长过程极有可能受到 NTO 晶体单元集成的主导。表明了溶液中物理化学性质及传递性质的变化对 NTO 结晶生长速率有显著影响。

## 2 结晶形貌调控技术

### 2.1 NTO 晶体形貌预测

马松等<sup>[25]</sup>采用了分子动力学(MD)和修正附着能(AE)模型来预测 NTO 在不同环境中的结晶形态。研究显示, 在水和甲醇中结晶得到的 NTO 晶体呈现扁平

的六面体和四棱柱形状。Li 等<sup>[26]</sup>则使用 AE 和 MD 模拟了 NTO 在真空、水和乙醇中的晶体形态, 结果发现水和乙醇中的 NTO 结晶分别呈片状和针状, 而  $\text{H}_2\text{O}/\text{乙醇}$  混合溶剂的质量比变化导致长径比减小。葛铭等<sup>[27]</sup>则使用 MD 方法对工业酒精体系中的 NTO 进行模拟, 得到的 NTO 长径比为 13.1, 与实验中获得的长棒状晶体相符。通过使用  $\text{H}_2\text{O}/\text{工业酒精}$  为溶剂, 加入 1% 的十二烷基磺酸钠(CTAB), 最终得到的 NTO 近球形晶体与 SEM 实验结果一致。

### 2.2 NTO 块状晶体

以盐酸氨基脲和甲酸为原料<sup>[28]</sup>, 进行缩合环化以制备 TO, 随后通过硝化 TO 来合成 NTO, 此方法合成的晶体多为块状, 晶体缺陷多, 表面粗糙, 有簇状物和碎晶。Lee 等<sup>[29]</sup>利用超声照射降温法在水中重结晶 NTO 时, 观察到产生立方晶体, 相较于仅采用机械搅拌的结晶, 超声下的 NTO 粒度小且分布更窄  $50\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 。薛其彬等<sup>[30]</sup>将 NTO 在  $27\text{ }^\circ\text{C}$  下的过饱和水溶液 ( $18.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 取  $200\text{ }\mu\text{L}$  滴在玻璃基片上挥发结晶, 获得了  $300\sim 400\text{ }\mu\text{m}$  棱角分明的块状晶体。综合现有的研究发现, 块状晶体是 NTO 最常见的形貌, 不仅在水中容易形成, 在乙醇<sup>[22, 31-32]</sup>、甲醇<sup>[22, 27]</sup>等有机溶剂中也较易获得。

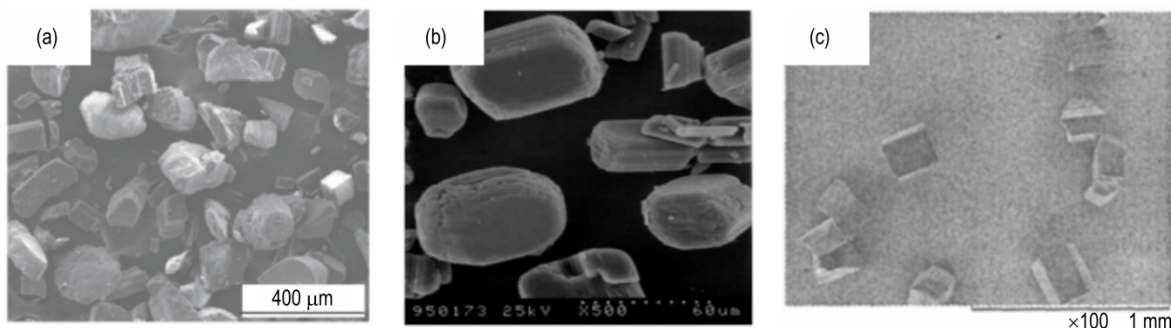


图9 NTO 块状扫描电镜图:(a)TO 硝化合成的晶体<sup>[33]</sup>, (b)在水中超声结晶的晶体<sup>[29]</sup>, (c)挥发溶剂结晶的晶<sup>[30]</sup>

Fig.9 SEM images of block NTO: (a) crystals synthesized by nitration<sup>[33]</sup>, (b) crystals crystallized by ultrasonic in water<sup>[29]</sup>, (c) crystals crystallized by volatile solvent<sup>[30]</sup>

### 2.3 NTO 棒状晶体

吕家荣等<sup>[22]</sup>采用降温法在水溶剂中获得长棒状 NTO 晶体(图 10a), 晶体棱角分明且伴有聚晶现象, 晶体粒度不均一; NTO 在  $\text{H}_2\text{O}/\text{甲醇}$  体系下获得了短棒状晶体(图 10b), 当甲醇在混合溶剂中的比例升高时, 堆积密度随之增加, 晶体的形貌由细长的棒状逐渐转变为短棒状。但是  $D_{50}$  粒度均在  $50\text{ }\mu\text{m}$  左右。长棒状 NTO 操作条件是: 将  $6.67\text{ g}$  的 NTO 与  $100\text{ mL}$  去离子水一起加入  $250\text{ mL}$  的四口瓶中, 加热至  $70\text{ }^\circ\text{C}$  并持

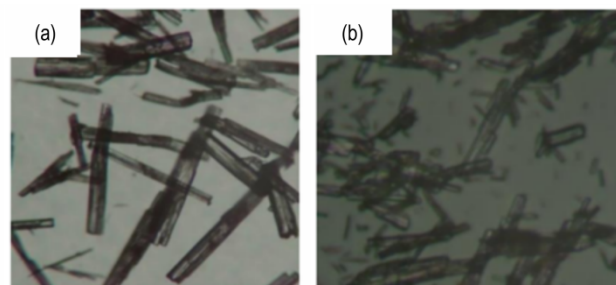


图10 NTO 棒状图:(a)长棒状( $\text{H}_2\text{O}$ ), (b)短棒状( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ )<sup>[22]</sup>

Fig.10 SEM images of NTO: (a) elongated rod-shaped ( $\text{H}_2\text{O}$ ), (b) abbreviated rod-shaped ( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ )<sup>[22]</sup>

续搅拌,直到NTO完全溶解;然后让体系自然降温,直至晶体开始析出。接着升温至60℃进行恒温养晶1h,保持 $0.35\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率将体系冷却至室温,并在 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温搅拌1h,之后通过抽滤分离晶体并进行干燥。

## 2.4 NTO球形晶体

相同粒径的近球状晶体具有更好的自由流动性、更高的比表面积以及堆积密度,最终影响其爆轰性能。并且,球形炸药晶体具有更高的致密性,内部缺陷显著减少,因此可能产生的热点数量较少,其机械感度比传统晶形更低<sup>[31]</sup>。因此,开发一种高效结晶工艺以制备球形晶体,从而优化炸药性能并拓宽其应用范围,具有重要的研究价值。

KIM等<sup>[23,32]</sup>通过冷却结晶法研究了NTO在 $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ 中的结晶行为,发现在NTO/NMP的质量比为0.2~0.6,降温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下能够生成高度球状的NTO聚集晶体,排列呈放射状(图11a),晶体短长轴 $\geq 0.9$ ,密度 $\geq 1.92\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。NTO晶体的粒度随NTO/NMP比增大而增大,在一定范围内( $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ 质量比2~8)晶体粒度随水的含量增大而增大,增加搅拌速率会导致晶粒尺寸降低,但是当 $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ 比过

低时,搅拌速度对晶粒大小的影响并不显著。同时KIM通过10倍放大实验发现结晶器的中试设计可以基于混合溶剂的比例进行优化,而与生产规模无关。

周群等<sup>[33]</sup>研究发现在 $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ 体系加入少量表面活性剂,如聚乙烯醇(PVA)、糊精、CTAB、羧甲基纤维素钠、聚乙二醇400等能够显著改善晶体形态,其中加入0.001%~0.01%的PVA可以制备出光滑球晶(图11b),降低了约71%的撞击感度和33%的摩擦感度;而添加聚乙二醇400(图12c)可以制备出近球形聚集体,摩擦感度基本不变,撞击感度降低了一半。

李洪珍团队<sup>[34-35]</sup>创新性地将超声波强化技术引入NTO的球形团聚过程中,采用 $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ 体系,以甲苯作为最佳架桥剂(BSR),成功制备出高球形度、可调尺寸的NTO团聚体。通过优化BSR与溶质的体积比、超声持续时间、溶剂/反溶剂比及搅拌速度(图12a),获得了尺寸在数百至数千微米范围内、球度超过90%的紧凑团聚体(图12b)。研究结果表明,超声的空化与机械效应结合甲苯的强润湿性,显著改善了NTO球形聚集体的致密性与流动性。郭学永等<sup>[36]</sup>以500g NTO为原料,采用NMP/无水乙醇混合溶剂体系,通过降温结晶法( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温2h)

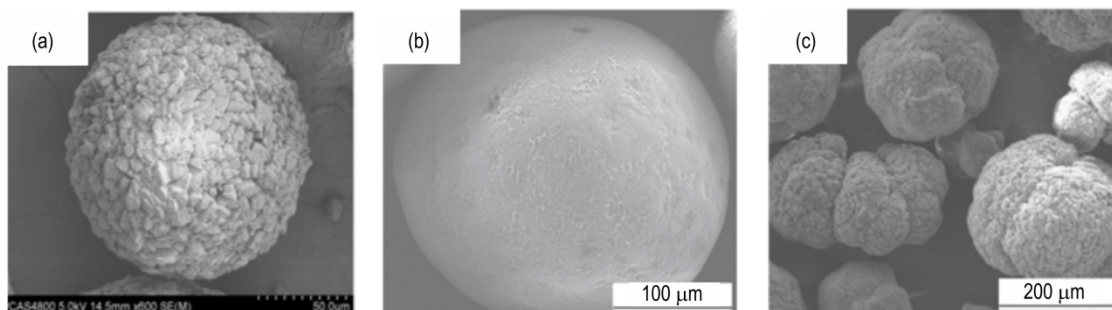


图11 NTO扫描电镜图:(a)球状聚集体( $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ )<sup>[32]</sup>,(b)球晶( $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ 添加聚乙烯醇)<sup>[33]</sup>,(c)近球形(添加聚乙二醇400)<sup>[33]</sup>  
Fig.11 SEM images of NTO: (a) Spherical aggregates ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$ )<sup>[32]</sup>, (b) Spherulites ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$  with added polyvinyl alcohol)<sup>[33]</sup>, (c) Nearly spherical (with added polyethylene glycol 400)<sup>[33]</sup>

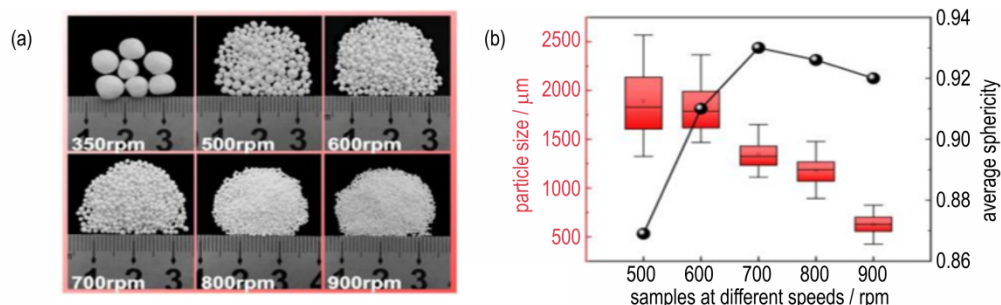


图12 在不同搅拌速度下获得的球形NTO聚集体:(a)数字图像,(b)球粒度分布和平均球形度<sup>[34]</sup>

Fig.12 Spherical NTO aggregates obtained at different stirring speeds: (a) digital images, (b) particle size distribution and average sphericity of the spheres<sup>[34]</sup>

制备得到 NTO 晶体,产物收率 84%,晶体短长轴比 0.95,平均粒径为 180  $\mu\text{m}$  且粒度分布窄。

卢佳骥等<sup>[37]</sup>通过在实验室至中试规模水平优化结晶参数,获得了形态理想的球形化 NTO 晶体聚晶,粒度 150~200  $\mu\text{m}$  且分布均匀,最佳工艺参数是  $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}=3:1$ 、降温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、转速  $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。李丽洁等<sup>[38]</sup>研究了 NTO 在不同  $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$  和  $\text{H}_2\text{O}/$ 乙醇混合溶剂中的结晶过程,水质量比在 0.1 到 0.9 之间变化。通过显微镜观察,发现  $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}=3$  时,加入 0.02% 的甲酸可以获得表面光滑的亚微米级球形晶体;在  $\text{H}_2\text{O}/$ 乙醇=1:9 时,添加 0.01%~0.03% 的四丁基溴化铵并设定降温速率为  $0.2\sim 0.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,过饱和度为 1.3%~1.8% 时,成功制得 NTO 的球晶。同时,葛铭等<sup>[27]</sup>采用工业乙醇/水为溶剂,加入 1% 的添加剂 CTAB,最终得到了接近球形的 NTO 晶体。马仙龙等<sup>[39]</sup>对 NTO 在不同溶剂(水、乙醇)中先进行一次降温结晶,随后将上述晶体使用乙酸乙酯再次溶解并结晶,最终得到的 NTO 球状晶体平均粒径分别为 500  $\mu\text{m}$ 、250  $\mu\text{m}$  及 100  $\mu\text{m}$ ,密度约为  $1.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

李小东等<sup>[40]</sup>将 NTO 溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,并运用喷雾法在二氯甲烷中雾化混合溶液。随后,超声处理 15 min 后抽滤,通过冷冻干燥方法

最终获得了球形的 NTO 晶体,其粒径大约为 260 nm。研究还发现,采用冷冻干燥可以避免在普通烘干过程中晶体粒径的增长。武文瑜等<sup>[41]</sup>采用喷雾干燥技术,在常温下,首先将一定量的 NTO 原料溶解于丙酮中,配置不同浓度的 NTO 溶液作为喷雾干燥的前驱液。然后,调整喷雾干燥的各项参数,如进气量、进料速率和入口温度等。当设备内充满氮气时,前驱液通过蠕动泵被雾化并喷入喷雾圆筒中。雾化的小液滴与热氮气进行充分接触,氮气加速丙酮的蒸发过程,在离心力的作用下,NTO 颗粒逐渐沉降于收集瓶中,从而获得平均粒径 1.6  $\mu\text{m}$  的 NTO 微型球晶。

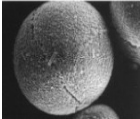
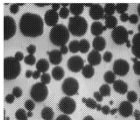
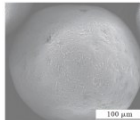
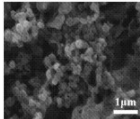
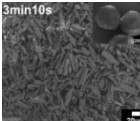
NTO 球形化技术的常用体系见表 1。针对 NTO 晶体形态控制的复杂性,国内研究者多数在  $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$  混合体系中寻求最佳的结晶工艺。研究发现,这个体系趋向于产生更完美的球形晶体,尽管操作条件较高的温度增加了一定的危险性。此外,采用类似体系但包含表面活性剂时,晶体的结晶率得到提高,表面更加光滑,证明体系的改进带来了积极效果。另一方面,NTO 在 DMF 体系中的重结晶采取喷雾法可以获得纳米级的球晶,这个方法相对安全,但过程耗时且操作复杂。

## 2.5 特殊形状 NTO 晶体

薛其彬等<sup>[30, 42]</sup>将 NTO 的水溶液滴加到玻璃基片

表 1 球形 NTO 的常用体系

Table 1 Common system of spherical NTO

system	operating condition	reference picture	particle size $D_{50}$	references
$\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}/\text{NTO}$	The ratio of NTO/NMP is 0.2~0.6, cooling rate $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$		100~270 $\mu\text{m}$	[32]
Ethyl acetate/NTO	NTO with ethyl acetate=1:1, cooling rate $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$		500 $\mu\text{m}$	[39]
$\text{H}_2\text{O}/\text{surfactant (PVA)}/\text{NTO}$	Polyvinyl alcohol 0.001%~0.01%, cooling rate $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$		258 $\mu\text{m}$	[33]
DMF/Dichloromethane/NTO	DMF solution of NTO was 0.4 g/mL and injected into methylene chloride for ultrasound for 15 min <sup>[40]</sup>		260 nm	[40]
$\text{NMP}/\text{H}_2\text{O}/\text{Bridging Liquid (toluene)}/\text{NTO}$	BSR (Vbridging liquid: Vsolute)=3.45, ultrasonic time 3 min 10 s, the ratio of good solvent and antisolvent is 1:5		600~1800 $\mu\text{m}$	[34]

上,通过溶剂挥发完成结晶,成功制备出一种具有独特形貌的树枝状NTO晶体(图13a)。结果显示,随着初始NTO溶液浓度的增加,晶体形态从树枝状分形结构逐渐演变为立方状晶体(图13b)。虽然两种形貌的晶体均属于相同晶型,形貌变化并未引起晶型的转变,但树枝状分形晶体表现出一定的择优取向,自由生长的某些晶面出现了显著的优势。这种独特的晶体形貌形成是由于溶剂挥发过程中扩散速率的差异所导致的。任春生<sup>[43-44]</sup>采用真空蒸馏

技术对NTO进行细化处理,选用丙酮作为溶剂,在蒸馏温度控制在约60℃、真空度为0.06 MPa、NTO溶液初始浓度至少为0.2 g·mL<sup>-1</sup>的条件下,得到了粒度分布较为均匀、形态规则、尺寸为0.82 μm的立方晶体。侯鹤等<sup>[45]</sup>通过结合降温结晶与溶剂/非溶剂法对NTO进行了重结晶,具体操作是将60~80℃的NTO/NMP溶液注入0~5℃的冷水中,搅拌速度为300~500 r·min<sup>-1</sup>,最终制得了分布均匀、粒度为30~50 μm的片状晶体。

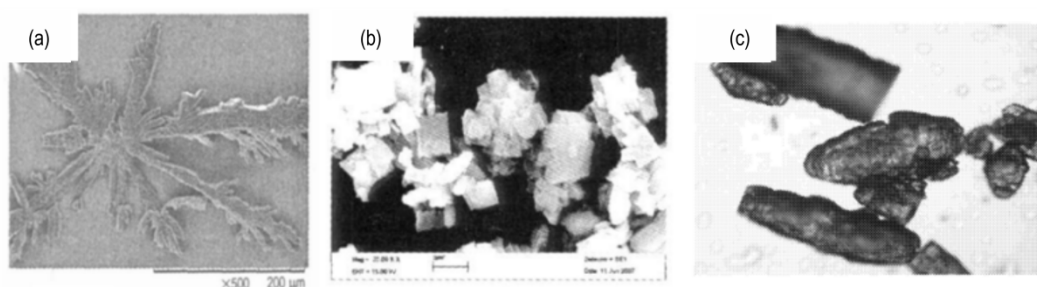


图13 NTO扫描电镜图:(a)树枝状<sup>[30]</sup>, (b)立方状<sup>[30]</sup>, (c)片状<sup>[43]</sup>

Fig.13 SEM images of NTO: (a) Dendritic<sup>[30]</sup>, (b) cuboidal<sup>[30]</sup>, (c) lamellar<sup>[43]</sup>

### 3 NTO改性技术

#### 3.1 NTO共晶技术

两种及以上不同分子通过分子间相互作用(如氢键和 $\pi$ - $\pi$ 堆积)形成的复合晶体,称为共晶,这些晶体具有特定的结构和功能特性。共晶的设计是降低现有炸药的感度并保持其爆轰性能的最有希望的方法之一,共晶可以在不改变炸药化学结构的情况下调整炸药的晶体密度,共晶炸药的分子间相互作用会降低炸药的感度。

溶剂/非溶剂法是制备共晶的经典技术之一,过程包括先将原料溶解于特定溶剂,再经过适当处理,最终一步加入非溶剂以诱导晶体生成,从而形成共晶。NTO存在3种晶型分别是 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ <sup>[34]</sup>,其中 $\alpha$ -NTO作为最稳定的存在方式,具有三斜晶系特征(空间群 $P\bar{1}$ ),其晶体密度可达1.927 g·cm<sup>-3</sup>,是已知NTO晶型中密度最高的形态。得益于高密度和稳定的晶体结构, $\alpha$ -NTO常被选作含能共晶的基础原料,以优化含能材料的综合性能。Lin等<sup>[46]</sup>用DTF计算了4种HMX/NTO共晶的结合能、生成焓、热力学性质,利用蒙特卡罗模拟和第一性原理方法研究了HMX/NTO共晶的晶体结构。HMX/NTO共晶最容易在 $P\bar{1}$ 空间群的三斜晶系中结晶。李江存等<sup>[47]</sup>以丙酮为共溶剂采用溶

剂/非溶剂法制备HMX/NTO共晶,发现共晶具有明显的晶习且不同于HMX和NTO,产品粒径均匀,初步判断形成了有效共晶。

Wu等<sup>[48]</sup>合成了一种新型的摩尔比为1:1的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮与5,6,7,8-四氢四唑[1,5-b][1,2,4]-三嗪(NTO/TZTN)共晶并对其进行了表征。NTO/TZTN共晶具有棱柱状形态的共晶属于空间群为 $P2_1/c$ 的单斜晶系,根据落锤冲击数据,NTO/TZTN共晶与纯TZTN相比,感度降低,并在一定程度上降低了NTO的酸性<sup>[49]</sup>。NTO/TZTN共晶的爆速和爆压分别为7458 m·s<sup>-1</sup>和23.5 GPa,略低于NTO。Liu等<sup>[50]</sup>研究了溶剂对NTO/TZTN共晶炸药形成的影响,发现在甲醇中更容易制备NTO/TZTN共晶,溶剂的存在使NTO分子与TZTN分子之间的键合更加紧密,三种构型的稳定性顺序为:NTO/TZTN(甲醇)>NTO/TZTN(丙酮)>NTO/TZTN(乙酸乙酯)。

毕玉帆等<sup>[51]</sup>用 $\alpha$ -NTO与3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-DATr)反应制备了NTO·(3,5-DATr)含能离子盐培养得到其单晶,同时改变结晶条件利用溶剂挥发法制备了3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮与咪唑(NTO/IMZ)含能共晶并培养得到其单晶,表征发现含能离子盐属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ ,其密度为1.692 g·cm<sup>-3</sup>;NTO/IMZ共晶属于正交晶系,空间群为 $Pbcn$ ,其密度为1.597 g·cm<sup>-3</sup>。



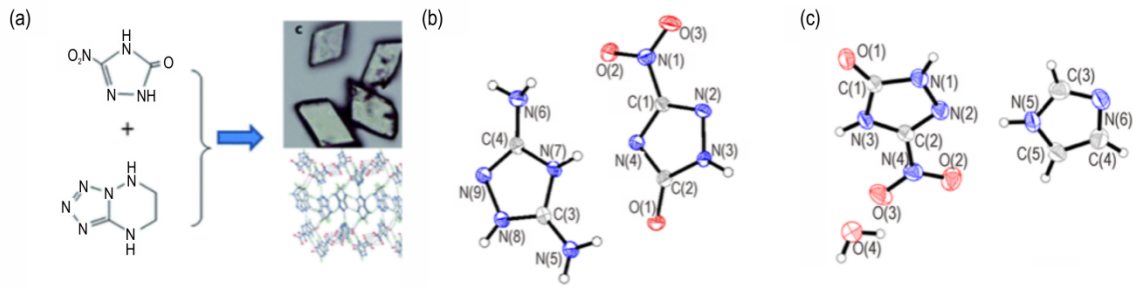


图 14 NTO 共晶的单晶结构: (a) NTO/TZTN 共晶<sup>[48]</sup>, (b) NTO·(3,5-DATr) 共晶<sup>[51]</sup>, (c) NTO/IMZ 共晶<sup>[51]</sup>

Fig.14 Single crystal structures of NTO eutectics: (a) NTO/TZTN<sup>[48]</sup>, (b) NTO·(3,5-DATr)<sup>[51]</sup>, (c) NTO/IMZ<sup>[51]</sup>

### 3.2 NTO 结晶包覆技术

近年来,不敏感含能材料结晶包覆技术得到了广泛的研究,实现感度降低的同时,维持炸药的高能量水平,如采用钝感炸药 TATB 包覆 CL-20<sup>[52]</sup>、HMX<sup>[53]</sup>等。Wang 等<sup>[20]</sup>采用一种两步结晶包覆技术,将 NTO 晶体溶解在比饱和温度高 5 °C 的乙醇中,HMX 晶体作为晶种加入到饱和溶液中。在一定的冷却速率和搅拌速率下降低溶液温度,经过一定的诱导时间生成 NTO 核。在 HMX 晶体表面形成并生长了 NTO 颗粒,形成了一层 NTO 颗粒包覆层。以第一次包覆得到的 HMX 复合物作为晶种进行第二次包覆结晶(图 15),同时对过饱和、成核速率和介稳区等影响因素的研究,发现降温速率为 5 °C·min<sup>-1</sup> 时 NTO 晶体在 HMX 表面垂直生长,形成致密的包覆层。

高元元<sup>[54-55]</sup>等采用溶液重结晶法,用 NTO 包覆 HMX,并测试了其机械感度和爆速。结果表明,包覆

HMX 的表面形态主要受水与 NMP 体积比、搅拌速率和冷却速率的影响。当水和 NMP 体积比为 5、搅拌速率为 300 r·min<sup>-1</sup>、冷却速率为 6 °C·min<sup>-1</sup> 时,包覆 HMX 的表面形态最好;以水和 NMP 为溶剂,包覆 HMX 的  $H_{50}$  值由未包覆前的 22.4 cm 提高到 37.2 cm,撞击感度降低了 66%,且摩擦感度从 100% 降低至 50%,包覆 HMX 的爆速降低了 2.8%,基本可以维持爆炸性能不变(表 2)。

### 4 结语

作为发展不敏感弹药的关键材料,NTO 产品品质决定了其应用广度和深度。深化 NTO 结晶及改性研究是提升其颗粒流散性、安全性能以及配方爆轰性能的有效策略,并将在 NTO 基火炸药配方精细化调控中将发挥重要作用。本文从工艺基础方面系统总结了 NTO 在水体系下溶解度、介稳区、成核及生长动力学

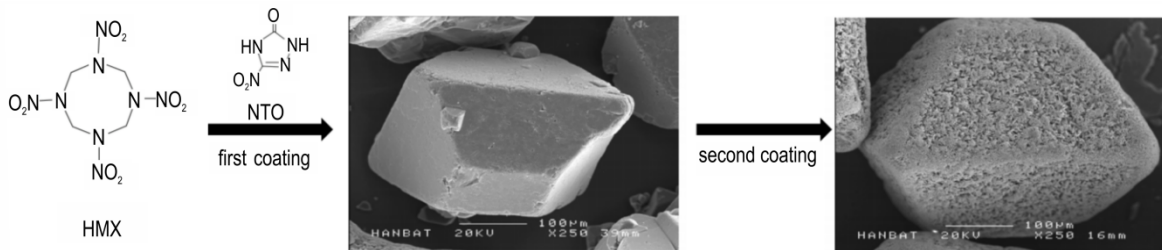


图 15 NTO 结晶包覆技术

Fig.15 NTO crystalline coating technology

表 2 NTO 与 HMX 共晶及包覆结晶的性能

Table 2 Properties of eutectic and coated crystals of NTO and HMX

category	HMX	NTO	NTO/HMX-based Co-crystals	NTO coated HMX crystals
density / g·cm <sup>-3</sup>	1.905	1.93	1.92	1.91
detonation velocity / m·s <sup>-1</sup>	9100	8446	8730	8391
detonation pressure / GPa	37.76	33	35.14	—
impact sensitivity / %	100	25	—	34
friction sensitivity / %	100	30	—	50

数据,从粒度形控角度阐述了水、 $H_2O/NMP$ 等体系中 NTO 形貌调控及球形聚集体形成机制,并基于共晶或复合制备策略梳理了采用高能材料(HMX等)对 NTO 改性与性能提升研究进展,在兼顾安全性能的同时实现了能量水平的进一步提高。

尽管目前 NTO 在结晶及改性方面已开展大量研究工作,并已形成纳米级、微米级以及球形化结晶样品的制备方法,但相关研究多为实验室探索研究,对制备方法的经济性、可放大性、质量稳定性考虑不足,也难以针对目标晶体粒度形貌需求精确设定调控条件, NTO 的工业结晶开发仍然有很大提升空间。基于 NTO 工程化结晶需求,建议后续重点开展以下方面研究:

(1)深化 NTO 晶体成核和生长动力学研究,利用实时在线颗粒成像、在线拉曼、在线红外等原位分析手段,阐明 NTO 结晶过程粒度、形貌、浓度等参数实时变化规律,建立 NTO 结晶过程的数学模型,为 NTO 结晶工艺放大提供理论支撑。

(2)加强基于水体系的 NTO 绿色结晶技术开发,利用 NTO 溶于水的特性,通过结晶条件强化、添加剂调控等手段,实现水体系下微米级、十微米级、百微米级结晶产品可控制备,发挥水体系结晶低成本、绿色、安全的优势;

(3)开展 NTO 球形单晶体制备及形成机制研究,表面光滑的球形单晶体是晶体调控的理想目标,与文献中 NTO 球形聚集体相比, NTO 球形单晶体将表现出更高的密度、更少晶体缺陷、更低的感度,可作为高品质 NTO 应用;

(4)补充 NTO 专用结晶器设计与流场模拟研究,基于 NTO 结晶机理与传质传热数据,建立结晶工艺参数-结晶器结构-产品质量间的耦合关系,掌握 NTO 结晶工艺放大效应,推动工程化产业应用。

#### 参考文献:

- [1] OHNSON, M S, 2014. JANNAF Workshop Proc-Fate, Transp Eff Insentitive Munitions: Issues Recent data.
- [2] NATHAN S, ADITI P, RAMESH G. Biodegradation of insensitive munition (IM) formulations: IMX-101 and IMX-104 using aerobic granule technology [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 449: 130942.
- [3] KARLS B, MEDING S M, LI L, et al. A laboratory rill study of IMX-104 transport in overland flow [J]. *Chemosphere*, 2023, 310: 136866.
- [4] 王小军, 鲁志艳, 尚凤琴, 等. NTO 炸药研究进展 [J]. *现代化工*, 2013, 33(2): 38-42.  
WANG Xiao-jun, LU Zhi-yan, SHANG Feng-qin, et al. Research progress of NTO explosives [J]. *Chinese Journal of Modern Chemical Industry*, 2013, 33(2): 38-42.
- [5] 龚赛花, 鲁志艳, 李志华, 等. 非均相光 Fenton 降解-吹脱处理 NTO 工业洗涤水的研究 [J]. *含能材料*, 2023, 31(5): 477-484.  
GONG Sai-hua, LU Zhi-yan, LI Zhi-hua, et al. Treatment of NTO washing water with heterogeneous photo-fenton oxidation-blowing off [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(5): 477-484.
- [6] NIE P, LI L, et al. Shock initiation performance of NTO-based polymer bonded explosive [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(9): 1538-1545.
- [7] WANG L, XING C, ZHAO L, et al. Measurement and correlation of solubility of 2-chloro-3-(trifluoromethyl) pyridine in pure solvents and ethanol + n-propanol mixtures [J]. *Journal of Molecular Liquids*. 2017, 238: 470-477.
- [8] SUREN S, SUNSANDEE N, STOLCOVA M, et al. Measurement on the solubility of adipic acid in various solvents at high temperature and its thermodynamics parameters [J]. *Fluid Phase Equilibria*. 2013, 360: 332-337.
- [9] KIM K J, KIM M J, LEE J M, et al. Solubility, density, and metastable zone width of the 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one + water system [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1998, 43(1): 65-68.
- [10] KIM K J, KIM M J, LEE J M, et al. Crystallization of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one: 1. nucleation mechanisms [J]. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 2000, 11(5): 546-552.
- [11] LAN G, LI X, CHAO H, et al. Measurement and correlation of solubilities of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) in 10 pure solvents and 3 binary solvents from 278.15 to 328.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66(10): 3897-3910.
- [12] ZBARSKY V L, YUDIN N V. Kinetics of the synthesis of NTO in nitric acid [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(4): 298-302.
- [13] WANG J, Li S, LIU Y, et al. Solubility determination, computational methodologies, and preferential solvation of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one in several solvent blends [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2022, 67(9): 2822-2832.
- [14] 郭昊琪, 杨玉林. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)在不同二元溶剂中的溶解度和热力学模型 [J]. *含能材料*, 2025, 33(5): 295-303.  
GUO Hao-qi, YANG Yu-lin. Solubility and thermodynamic modeling of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) in different binary solvents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2025, 33(5): 295-303.
- [15] KIM K J, KIM M J, LEE J M, et al. Experimental solubility and density for 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one+C1 to C7 1-alkanols [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 146(1-2): 261-268.
- [16] 李娜, 赵凤起, 罗阳, 等. NTO 在 DMSO 和 NMP 中的溶解性能 [J]. *火炸药学报*, 2013, 36(5): 86-89.  
LI Na, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Solubility of NTO in DMSO and NMP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(5): 86-89.
- [17] KIM K J, LEE C H, RYU S K. Kinetic study on thiourea adduction with cyclohexane-methylcyclopentane system. 1. equilibrium study [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 1994, 33(1): 118-124.

- [18] KIM K J, RYU S K. Nucleation of thiourea adduct crystals with cyclohexane-methylcyclopentane system [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1997, 159(1): 51-66.
- [19] KIM Y H, LEE K, KOO K K, et al. Comparison study of mixing effect on batch cooling crystallization of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) using mechanical stirrer and ultrasound irradiation [J]. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2002, 37 (9) : 928-944.
- [20] JUNG J W, KIM K J. Effect of supersaturation on the morphology of coated surface in coating by solution crystallization [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, 50 (6) : 3475-3482.
- [21] KIM K J, LEE I M, et al. Development of process for controlling morphology of NTO crystals [J]. *KRICT Report*, Tae-jeon, 1998.
- [22] 吕家荣. NTO的结晶特性研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.  
LV Jia-rong. Study on crystallization characteristics of NTO [D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [23] KIM K J, KIM K M. Growth kinetics in seeded cooling crystallization of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one in water-N-methylpyrrolidone [J]. *Powder technology*, 2002, 122(1): 46-53.
- [24] KIM K J, KIM M J, YEOM C K, et al. Crystallization kinetics of NTO in a batch cooling crystallizer [J]. *Applied Chemistry for Engineering*, 1998, 9(7): 974-978.
- [25] 马松, 袁俊明, 刘玉存, 等. NTO 结晶形貌的预测 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 53-57.  
MA Song, YUAN Jun-ming, LIU Yu-cun, et al. Prediction of NTO crystal morphology [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(1): 53-57.
- [26] LI J, JIN S, LAN G, et al. Morphology control of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) by molecular dynamics simulation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20(40): 6252-6260.
- [27] 葛铭, 李丽洁, 宁丽媛, 等. 添加剂对工业酒精体系中 NTO 晶体形貌的模拟研究 [J]. 火工品, 2022(3): 32-37.  
GE Ming, LI Li-jie, NING Li-yuan, et al. Simulation of NTO crystal morphology by additives in industrial alcohol system [J]. *Chinese Journal of Initiators & Pyrotechnics*, 2022(3): 32-37.
- [28] LEE K Y, COBURN M D. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive; US4733610 [P]. 1988-03-29.
- [29] LEE H Y, KOO K K, HAAM S, et al. Effect of ultrasound on recrystallization of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one [J]. *Journal of chemical engineering of Japan*, 2000, 33(6): 842-847.
- [30] 薛其彬, 黄辉, 康彬, 等. NTO 晶体生长: 从分形结构到立方结构 [J]. 含能材料, 2009, 17(4): 381-384.  
XUE Qi-bin, HUANG Hui, KANG Bin, et al. NTO crystal growth: from fractal structure to cubic structure [J]. *Chinese Journal of Energetic material (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 381-384.
- [31] ZHAO X, RUI J H, FENG S S. Preparation of spherical RDX by recrystallization [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*. 2011, 31(1): 5-7.
- [32] KIM K J. Spherulitic crystallization of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one in water+N-methyl-2-pyrrolidone [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 208(1-4): 569-578.
- [33] 周群, 王伯周, 周诚, 等. 球形化 NTO 晶体的制备及机械敏感度研究 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(2): 23-26.  
ZHOU Qun, WANG Bo-zhou, ZHOU, Cheng, et al. Preparation and mechanical sensitivity of spheroidal NTO crystals [J]. *Chinese Journal of Chemical propellants and polymer materials*, 2019, 17(2): 23-26.
- [34] MIAO S Y, WANG C, JING S M, et al. Revealing the mechanism of ultrasound-assisted spherical agglomeration for achieving millimeter-sized agglomerates of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one with high sphericity and tunable sizes [J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24, 21, 8758-8768.
- [35] 苗舒月. NTO 球形化的工艺优化及其调控机理研究 [D]. 中北大学, 2024.  
MIAO Shu-yue. Study on process optimization and regulation mechanism of NTO spherification [D]. North University of China, 2024.
- [36] 郭学永, 卢佳骥, 焦清介, 等. 一种高晶体密度球形化 NTO 晶体及制备方法. 中国: CN105274625A [P]. 2016-01-27.  
GUO Xue-yong, LU Jia-qi, JIAO Qing-jie, et al. Spherical NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) crystal with high crystalline density and preparation method. China: CN105274625A [P]. 2016-01-27.
- [37] 卢佳骥. NTO 重结晶规律研究 [D]. 北京理工大学, 2016.  
LU Jia-qi. Study on recrystallization of NTO [D]. Beijing Institute of Technology, 2016.
- [38] 李丽洁, 葛铭, 陈锬, 等. 一种球形单晶 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮及其制备方法 [P]. 中国: CN115142117A. 2022-10-04.  
LI Li-jie, GE Ming, CHEN Kun, et al. The invention relates to a spherical single crystal 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one and a preparation method thereof [P]. China: CN115142117A. 2022-10-04.
- [39] 马仙龙, 束庆海, 陈树森, 等. 一种控制 NTO 晶体形貌与粒度的方法. 中国: CN108409676A [P]. 2018-08-17.  
MA Xian-long, SHU Qing-hai, CHEN Shu-sen, et al. Method for controlling morphology and granularity of NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) crystal. China: CN108409676A [P]. 2018-08-17.
- [40] 李小东, 刘慧敏, 孙彦涛, 等. 一种纳米级 NTO 晶体及其制备方法 [P]. 山西省: CN114315745A, 2022-04-12.  
LI Xiao-dong, LIU Hui-min, SUN Yan-tao, et al. The invention discloses a nanoscale NTO crystal and a preparation method thereof [P]. China: CN114315745A, 2022-04-12.
- [41] 武文瑜, 刘一帆, 李小东, 等. 喷雾干燥技术细化 NTO 及其性能 [J]. 含能材料, 2023, 31(7): 635-644.  
WU Wen-yu, LIU Yi-fan, LI Xiao-dong, et al. Preparation and properties of NTO by spray drying technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(7): 635-644.
- [42] 薛其彬, 黄辉, 徐瑞娟, 等. 分形结构 NTO 晶体的制备及表征 [J]. 火工品, 2009, (1): 12-15.  
XUE Qi-bin, HUANG Hui, XU Rui-juan, et al. Preparation and characterization of NTO crystals with fractal structure [J]. *Chinese Journal of Initiators & Pyrotechnics*, 2009, (01): 12-15.
- [43] 任春生, 柴涛. NTO 的重结晶研究 [J]. 山西化工, 2008(03): 38-41.  
REN Chun-sheng, CHAI Tao. Recrystallization of NTO [J]. *Chinese Journal of Shanxi Chemical Industry*, 2008(03): 38-41.
- [44] 任春生, 柴涛. 真空蒸馏法细化 NTO 及其晶型控制的研究 [J]. 山西化工, 2008(2): 5-7.  
REN Chun-sheng, CHAI Tao. Study on refining NTO and its crystal form control by vacuum distillation [J]. *Chinese Journal of Shanxi Chemical Industry*, 2008(2): 5-7.

- [45] 侯鹤, 毋文莉, 王卫星, 等. 一种细颗粒NTO的制备方法[P]. 中国: CN108997238A. 2018-12-14.  
HOU He, WU Wen-li, WANG Wei-xing, et al. The invention relates to a preparation method for fine particle NTO. [P]. China: CN108997238A. 2018-12-14.
- [46] LIN H, ZHU S, ZHANG L, et al. Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO co-crystal explosive[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, 113(10): 1591–1599.
- [47] 李江存, 焦清介, 任慧, 等. 溶剂/非溶剂法制备HMX/NTO共晶[C]//中国化学会. 第五届全国“公共安全领域中的化学问题”暨第三届危险物质与安全应急技术研讨会论文集. 防化学院; 北京理工大学; , 2015: 3.  
LI Jing-cun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Preparation of HMX/NTO eutectic by solvent/non-solvent method [C]//Chinese Chemical Society. Proceedings of the 5th National "Chemical Problems in the Field of Public Safety" and the 3rd Symposium on Hazardous Substances and Safety Emergency Technology. Chemical Prevention Institute; Beijing Institute of Technology; , 2015: 3.
- [48] WU J T, ZHANG J G, LI T, et al. A novel co-crystal explosive NTO/TZTN with good comprehensive properties [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(36): 28354–28359.
- [49] WU J T, ZHANG J G, YIN X, et al. Synthesis and characterization of the nitrophenol energetic ionic salts of 5, 6, 7, 8-tetrahydrotetrazolo [1, 5-b][1, 2, 4] triazine [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 2014(27): 4690–4695.
- [50] LIU Y, GOU R, ZHANG S, et al. Solvent effect on the formation of NTO/TZTN cocrystal explosives [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 163: 308–314.
- [51] 毕玉帆, 陆祖嘉, 董文帅, 等. NTO·(3, 5-DATr)含能离子盐和NTO/IMZ含能共晶的制备、晶体结构及性能 [J]. 含能材料, 2022, 30(02): 111–120.  
BI Yu-fan, LU Zu-jia, DONG Wen-shuai, et al. Preparation, crystal structure and performance characterization of NTO·(3, 5-DATr) energetic ionic salt and NTO/IMZ energetic co-crystal [J]. *Chinese Journal of Energetic material (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(2): 111–120.
- [52] YANG Z, LI J, HUANG B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 51–58.
- [53] HUANG B, Hao X, ZHANG H, et al. Ultrasonic approach to the synthesis of HMX@ TATB core-shell microparticles with improved mechanical sensitivity [J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2014, 21(4): 1349–1357.
- [54] 高元元, 朱顺官, 陈鹏源. NTO包覆HMX的钝感研究 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 61–65.  
GAO Yuan-yuan, ZHU Shun-guan, CHEN Peng-yuan. Passivity of NTO coated HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(1): 61–65.
- [55] 高元元. NTO重结晶包覆HMX的钝感技术研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2014.  
GAO Yuan-yuan. Passivity of NTO coated HMX [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.

## Research Progress of NTO Crystallization and Modification Technology

HU Xing-quan, WU Hao, ZHANG Yi-ying, XU Cheng, ZHAI Lian-jie, WANG Bo-zhou

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) is a typical insensitive energetic material that combines low sensitivity, high energy density, and a simple manufacturing process. In recent years, it has attracted significant attention from researchers. The crystallization characteristics of NTO, including crystal morphology and particle size, are critical factors in its production and application, directly influencing its flowability, bulk density, formulation safety, and detonation performance. This study presents a systematic review of recent advancements in NTO crystallization and modification technologies, covering aspects such as crystallization fundamentals, particle size and morphology control, cocrystal formation, and coating techniques. Particular emphasis is placed on the thermodynamic and kinetic properties of NTO crystallization in commonly used solvents, as well as the application of spherulization techniques. Furthermore, the study highlights effective strategies for simultaneously enhancing both energy performance and safety through cocrystal and coating approaches. It is recommended that future research efforts further explore or strengthen green crystallization techniques based on aqueous systems, the preparation of spherical single crystals, crystallizer design, and flow field simulations. These advancements will facilitate precise control of crystallization processes in industrial production and accelerate the development of multi-specification NTO crystal products tailored to various application scenarios.

**Key words:** NTO; crystallization; particle size and morphology; detonation performance

**CLC number:** TJ55; O64

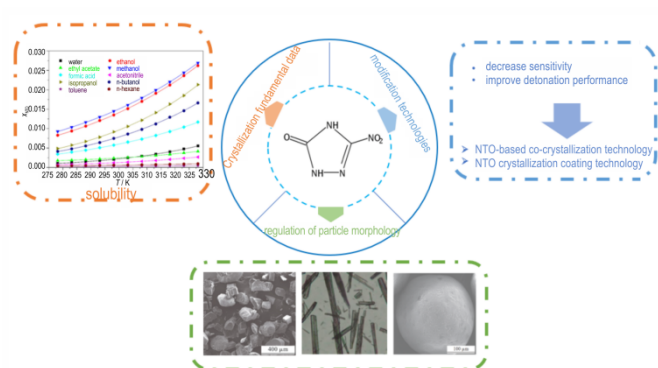
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025019

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 2227051070)

(责编: 高毅)

图文摘要:



The study of the solubility data, thermodynamics, kinetics of crystallization, sphericalization technology of crystals, as well as crystal modification methods such as eutectic and crystalline coating of NTO can provide references for the precise control of NTO crystallization process and the research of related composite materials.