

# メカノケミカル法を用いたヨウ素含有塩化ナトリウム結晶の合成

白川 善幸, 川口 新太

同志社大学大学院理工学研究科

## 概要

ヨウ素はヒトの甲状腺ホルモン合成に必要不可欠な必須微量元素であり、成長や代謝の維持に重要な役割を果たす。ヨウ素欠乏は甲状腺に関係するさまざまな健康障害を引き起こすことが知られている。現在、日本では海藻類の摂取を通じて十分なヨウ素が得られており、欠乏症の発生はまれであるが、世界的には依然として重要な栄養課題である。特に内陸国や発展途上国では土壌や水中のヨウ素濃度が低く、住民の摂取量が不足している。そのため、1990年代より国際的な機関によってヨウ素欠乏症対策としてヨウ素添加塩の普及が推進されてきた。しかし、ヨウ化カリウムやヨウ化ナトリウムの噴霧・混合のような従来のヨウ素添加方法は、保存中にヨウ素成分が空気中に昇華したり、容器内で偏在したりすることで、実際の摂取量が減少してしまう問題がある。したがって、より長期的かつ安定的にヨウ素を保持できる食塩製品の開発が求められている。そこで本研究では、ヨウ素化合物を塩化ナトリウムの結晶格子に取り込むことで、均質かつ安定な固溶体を形成し、昇華や偏析のリスクを低減する方法について検討をおこなった。特に NaCl-NaI 系に着目し、メカノケミカル法（高エネルギーボールミル処理）により常圧・常温下で固溶体の合成を試みた。イオン半径の差によって熱力学的には固溶が困難とされる NaCl-NaI 系においても、機械的エネルギーを用いることで新たな固溶相を得られる可能性があるためである。

まず、比較対象として全率固溶が知られる NaCl-NaBr 系の試料を用いてメカノケミカル処理を行い、粉末 X 線回折 (XRD) による評価を実施した。その結果、回折ピークのシフトから、固溶体形成による格子定数の変化が確認され全率で固溶体形成が確認された。続いて NaCl-NaI 系に対して同様の処理を行ったところ、未処理試料では明確に分離していた NaCl と NaI のピークが、NaI が低濃度の領域では処理後に固溶体形成を示すピークに変化し、メカノケミカル法により非平衡な固溶体が形成された。しかし、NaI の組成が高くなると、今回のミリング条件では試料全体の固溶体形成ができなくなった。

今後は、操作条件の最適化と LAG 法との併用、また、NaBr 固溶体からの 2 段階置換などを検討し、NaI がより高濃度固溶体の形成法を検討する予定である。

## 1. 研究目的

ヨウ素はヒトが生きていくうえで必要不可欠なミネラルであり、新陳代謝の調節や促進をおこなう甲状腺ホルモンの主要な構成成分である。ヨウ素が不足するとヨード欠乏症になり、成人には甲状腺疾患などの症状が現れる<sup>1)</sup>。

成人の1日あたりに必要なヨウ素摂取量は 130  $\mu\text{g}$  である。ヨウ素は昆布やわかめなどの日本人の伝統的な食生活に根付いた海産物に多いため (Table 1<sup>2)</sup>)、日本

人はヨウ素不足になることはほとんどないといえる。一方、海から離れている地域、山岳地帯、発展途上国、米国、欧州地方ではヨード欠乏症が問題となっている。1993年にヨード欠乏症の可能性のある人が16億人、甲状腺腫に苦しむ人が6億5500万人、クレチン症の罹患者が570万人いると報告された<sup>3)</sup>。約20年経った2012年でもヨード欠乏症の影響を受けている人は20億人と減少していないのが現状である<sup>4)</sup>。

**Table.1** Iodine content per 100 g of food

食品名	ヨウ素含有量 [μg]
刻み昆布	230000
昆布だし (煮だし)	11000
乾燥カットわかめ	10000
しめさば	430

海外ではヨード欠乏症を防ぐためにヨウ素を添加した食塩を摂取する方法をとる。ヨウ素添加食塩の開発はかなり以前から取り組まれ<sup>5)</sup>、現在のヨウ素添加塩の作製には、ヨウ化カリウムなどのヨウ素を含む無機塩水溶液を食塩にスプレーする方法や乾燥させた食塩とヨウ素材料を物理混合する方法がとられるが、これらの方法では流通や保管の過程でヨウ素が経時的に昇華・偏析することにより、実際に摂取可能なヨウ素量が低下してしまうおそれがある。したがって、長期にわたり十分なヨウ素含有量を維持することができる食塩へのヨウ素添加技術の開発が求められている<sup>5)</sup>。

以上のような情勢を踏まえ、我々は新たな添加方法として、塩化ナトリウム(NaCl)とヨウ化ナトリウム(NaI)の固溶体を形成させる方法を検討する。しかし、塩化物イオンとヨウ化物イオンにはイオン半径に20%以上の差があり、平衡系プロセスでは全率固溶させることができないといわれている。そこで、固溶体を作製する方法としてメカノケミカル法を適用する。メカノケミカル法は機械的エネルギー(せん断、圧縮、摩擦、衝撃、ずり応力等)を固体試料に与えて化学反応を誘発させる方法である<sup>6)</sup>。この方法は、基本的に非平衡系プロセスであり、そのメリットとしては、状態図で示される平衡相にとらわれず、条件によっては通常の化学反応では得られない生成物が合成できる点にある。

本研究では、はじめにハロゲン化ナトリウムとの組み合わせにおいて、本方法での固溶体形成を確認するため、溶融塩過程で全率固溶することが示されているNaCl-臭化ナトリウム(NaBr)系において遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル合成をおこない、この作製方法の有効性を確認した。続いて、NaCl-NaI系についてメカノケミカル法を用いた固溶体の作製を試みた。

## 2. 研究方法

### 2.1 実験方法

試料には、塩化ナトリウム(NaCl:モル質量58.44 g/mol)(純度99.5%,ナカライテスク株式会社製)とヨウ化ナトリウム(NaI:モル質量149.89 g/mol)(ナカライテスク株式会社製)、臭化ナトリウム(NaBr:モル質量102.89 g/mol)(乾燥後純度99.5%,ナカライテスク株式会社製)を用いた。NaIは潮解性があるため、保存や試料作製時のNaClとの混合の際には雰囲気十分に注意し、取り扱った。

メカノケミカル法を用いた粉碎にはFRITSCH製遊星型ボールミルPULVERISETTE 7 premium lineを使用した。容器には、内容積45 mLの高硬度ステンレス標準容器を選択し、直径9.5 mmのステンレス(SUS-304)製ボールを18個用いた。

NaCl-NaBr系では、NaClとNaBrを容器内充填率0.087となるようにNaBrのモル分率0.1, 0.3, 0.5, 0.7で投入し、回転速度600 rpmで120 min粉碎した。

溶媒を必要としないNo solvent in neat grinding method(NG)法と少量の溶媒を用いるlittle amount of solvent in liquid assisted grinding method(LAG)法でおこなった。溶媒には蒸留水を使用し、その溶媒量は10, 100 μLとした。容器内充填率0.087となるようにNaClリッチ条件下(NaIのモル分率0.02, 0.04, 0.10)でNaClとNaIを投入し、回転速度は600, 850 rpmで120 min粉碎した。

作製した生成物が固溶体か否かを判断するために、測定サンプルに対して多目的X線回折装置SmartLab(Rigaku製)を用いて構造解析をおこなった。X線散乱強度測定は、管電流200 mA, 管電圧40 kV, 走査範囲 $2\theta=5-60$  degree, スキャンスピード4.000 degree/min, フィルターCu-K $\alpha$ , 受光スリット20.00 mm, ステップ幅NaCl-NaBr系では0.02 degree, NaCl-NaI系では0.002 degreeの条件の下、標準物質としてケイ素(Si)を試料との質量比1:5の比で加えておこなった。

## 3. 研究結果および考察

### 3.1 メカノケミカル法による固溶体形成

NaCl-NaBr<sup>7)</sup>ならびにNaCl-NaIの平衡状態図<sup>8)</sup>を見ると、NaCl-NaBrの場合、いずれの組成においてもNaClならびにNaBrの両者は固相領域で均一混合することが分かり、NaCl-NaBrは全率固溶体系である。一方、NaCl-NaIの状態図では、基本的に共晶系であることを示しており、

NaCl と NaI ともお互いをわずかに固溶するが、基本的には固相で両者は分離することが分かる。特に、NaCl に固溶する NaI の量はわずかで、平衡状態での固溶の難しさが理解できる。

固溶体には大きく分けて、置換型固溶体と侵入型固溶体の 2 種類が存在する<sup>9)</sup>。置換型固溶体では、異種原子やイオンが結晶内の原子やイオンと置換してその位置を占める。一方、侵入型固溶体では、外部から固溶する原子やイオンが母結晶格子の格子間のすき間の位置を占めて安定化する。本研究の対象となるハロゲン化ナトリウムの場合、ベースとなる NaCl に NaI 固溶させるが、陰イオンのサイズから置換型になる。Cl と I のイオンサイズ比を考えると、かなりの格子歪が入らないと、ヨウ化物イオン (I) の置換は難しい。そこで、ボールミルを用いて、ヨウ化物イオンが置換しやすい状態の形成を試みた。

NaCl 単体でボールミリングをおこなうと、Fig. 1 から分かるように主要ピークがずれていないことから、今回のミリング条件では単体の NaCl 結晶に歪みが生じていないことが示唆される。したがって、予めボールミリング操作により NaCl 格子に歪みを生じさせ、I を置換させ、固溶させることは難しいと考えられる。そこで、改めてイオンサイズとメカノケミカル法によるハロゲン化ナトリウムの固溶プロセスを理解するために、平衡状態でも固溶する NaCl-NaBr についてボールミルによる固溶体合成実験を行った。NaCl と NaBr を NG 法により様々な組成 ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ ) について回転速度 600 rpm で 120 min 粉碎して得られた生成物  $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x$  の XRD 分析した結果を Fig. 2 に示す。NaBr の組成が大きくなるにつれて、(200) 面や (220) 面の主要ピークが強度には差はあるが連続的に低散乱角側にシフトしていることがわかる。ここで、塩化物イオンと臭化物イオンの組成比に対する格子定数の関係を Fig. 3 に示す。なお格子定数の導出には、以下の Bragg の式<sup>10)</sup>を用いた。 $n=1$  とし、 $\lambda$  は波長であり、Cu-K $\alpha$  線を用いているため  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$  である。 $d$  は格子定数 [Å] である。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Fig. 3 のどちらの面指数 ((200) 面および (220) 面) についても、組成と格子定数との間に直線関係が見られた。このことから、NaCl-NaBr 系において生成した物質は Vegard's law に則った置換型固溶体であると考えられ、

したがって、NaCl-NaBr 系ではメカノケミカル法により固溶体形成の確認できたといえる。

あらためて NaCl-NaBr 固溶体について考えてみると、NaCl と NaBr はいずれも単体では岩塩構造をとり、Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> (または Br<sup>-</sup>) が交互に配列し、各イオンは 6 つの反対符号のイオンに囲まれている。イオンは等間隔に配置されていて、非常に対称性が高い。また Cl<sup>-</sup> と Br<sup>-</sup> のイオン半径の違いが比較的小さく (約 8% 差)、両陰イオンは結晶格子に無理なく置き換えることができるので全率固溶が可能となる。したがって、メカノケミカル法においても難なく固溶体形成ができたと考えられる。

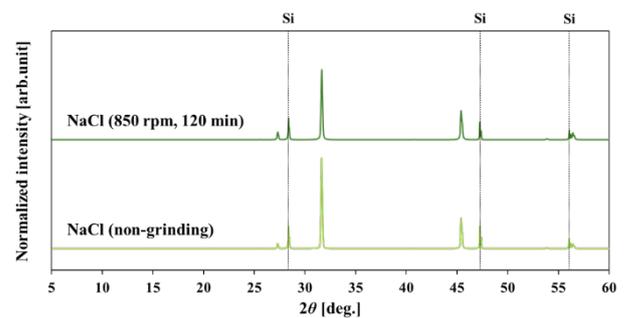


Fig. 1 Grinding effect by XRD patterns

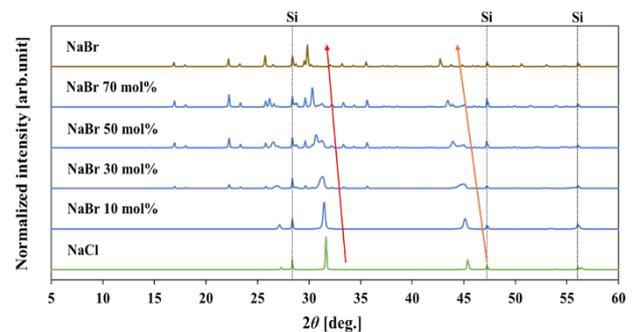


Fig. 2 XRD patterns after grinding by different composition

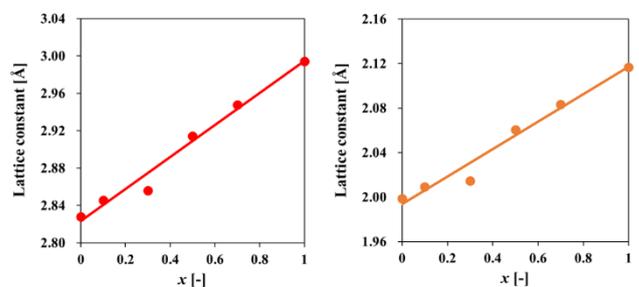


Fig. 3 Relationship between composition of NaBr and lattice constant (left : (200) face, right : (220) face)

### 3. 2 メカノケミカル法による NaCl-NaI の合成

ヨウ化ナトリウムは吸湿性であり、空气中で潮解性を持つ。ボールミリング後の採取サンプルを空气中に暴露して 15 分後にはガラス表面が濡れていた。Fig. 4 に潮解前後の XRD パターンの比較を示す。潮解後のパターンには NaCl 単成分のピークのみ現れる結果となった。このことから、潮解が進む前に XRD 分析をおこなう必要があると考えられる。しかし、NaI がわずかな割合の条件下では視覚的に潮解性の影響は少なく、また XRD 実験にもその影響が表れていなかったため、NaI は少量添加で、NaCl リッチな条件下でボールミリングをおこなうこととした。

NaCl と NaI を様々な組成 ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.1$ ) 混合し、回転速度 600 rpm で 120 min 粉碎して得られた生成物について XRD 分析した結果を Fig. 5 に、回転速度 850 rpm のときの結果を Fig. 6 に示す。Fig. 5 では主要ピークのずれは見られなかった。850 rpm の方では、ごくわずか低角へのピークシフトが見られることから、Vegard's law に則っているのかを検証した。NaCl-NaBr 系のときと同様に Bragg の式を用いて、直線関係の有無を調べた。その結果を Fig. 7 に示す。理論線は NaCl 単体の (200) 面の固有ピークから得られる格子定数と NaI 単体の同一面指数の格子定数の 2 点を結んだ直線であり、Vegard's law に従うなら実験値は理論線にあるということになる。Fig. 7 を見ると、NaI 2%までは格子定数の増加がみられ、Vegard's law に従うように見えるが、2%を越えた組成ではフィットしない結果となった。この組成は NaCl-NaI 系の平衡状態図の固溶限に近いいため、今回の実験条件では部分固溶であると考えられる。ここで NaCl に NaI が固溶していく過程を考えると、Cl<sup>-</sup> のサイトにランダムに I<sup>-</sup> が置換していくことになるが、Cl<sup>-</sup> と I<sup>-</sup> のサイズ差は約 20%以上あり、Cl<sup>-</sup> を I<sup>-</sup> で置換した場合、格子歪はかなり大きく、全体のエネルギー増加を招く。したがって、固溶するには限界があり、その固溶限の値も小さいことが予想される。

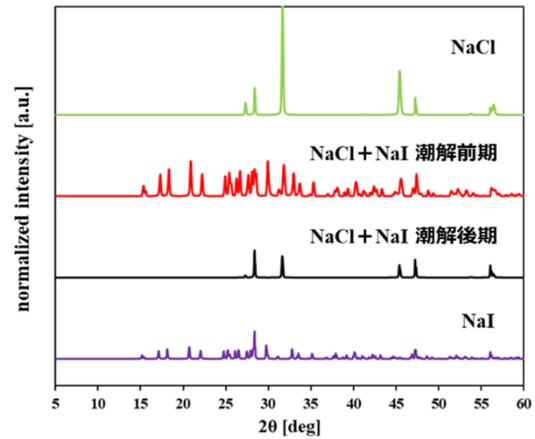


Fig. 4 XRD patterns about deliquescence of sodium iodide in equimolar mixtures

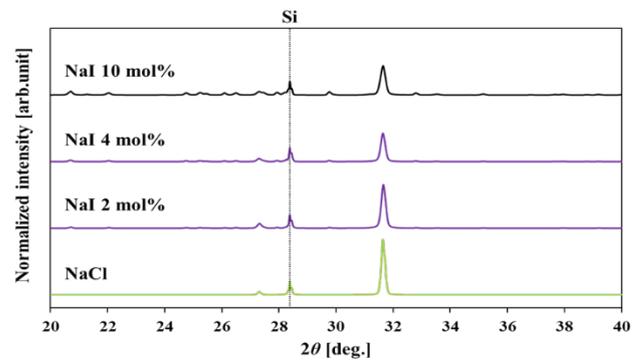


Fig. 5 XRD patterns after Neat Grinding by different composition (600 rpm)

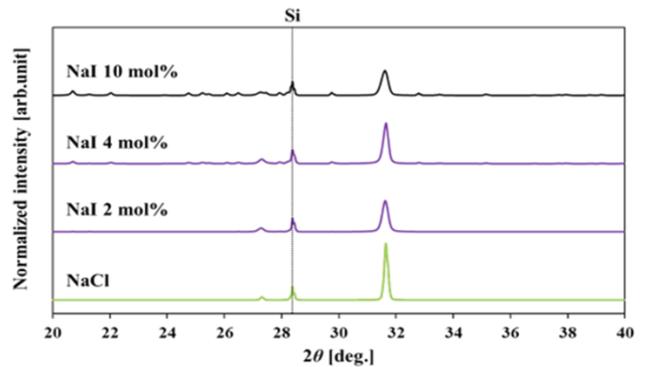


Fig. 6 XRD patterns after Neat Grinding by different composition (850 rpm)

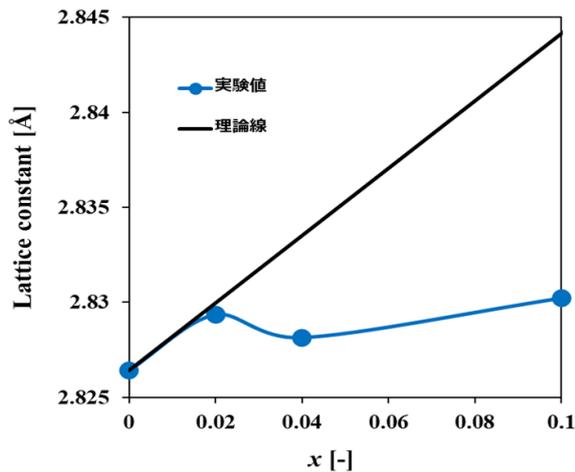


Fig. 7 Deviation from Vegard's law theoretical line

今回の結果において、NaCl に固溶する NaI の固溶限となった2%という値は、常温常圧の平衡プロセスにおける固溶限の値より大きいと思われる。これはメカノケミカル効果による格子歪の増大がもたらしたのではないかと考えられる。しかし、NaCl 単体でのボールミリングでは形成されなかった格子歪が混合系において形成された理由について考察する。

Polychronopoulouら<sup>11)</sup>は、Ce-La-Cu-O 三元酸化物の CO<sub>2</sub> 吸着特性を化学的および機械的ひずみの効果について、実験と第一原理計算を用いて研究し、CO<sub>2</sub> 活性化に対する表面反応性の変化を明らかにしている。この研究では、CeO<sub>2</sub> に La や Cu をドーピングし、さらにメカノケミカル処理を施すことで、格子歪を制御し、CO<sub>2</sub> の活性化能力を向上させると報告している。また、ボールミリング時間や添加元素の種類によって、格子歪の性質（引張または圧縮）が変化し、それが触媒性能に影響を与えることを示している。また、イオンメタセシス反応を振動ミルで行い、反応の進行が振動周波数に依存することが示された研究では、特に、振動周波数が高いほど、反応の進行が速くなることが確認されている。具体的には NaCl, NaI, KCl, KI などのハロゲン化アルカリを用いたイオン交換反応において、ボールミリング中のリアルタイム X 線回折 (*in situ* XRD) を通じて、格子定数の変化や微細構造の変化を観察し、明確な助剤の添加は行われていないものの、反応中に生じる格子歪や相転移が詳細に解析されている。これは、複数の物質の混合によって、原子レベルでの歪誘発が生じている可能性を示

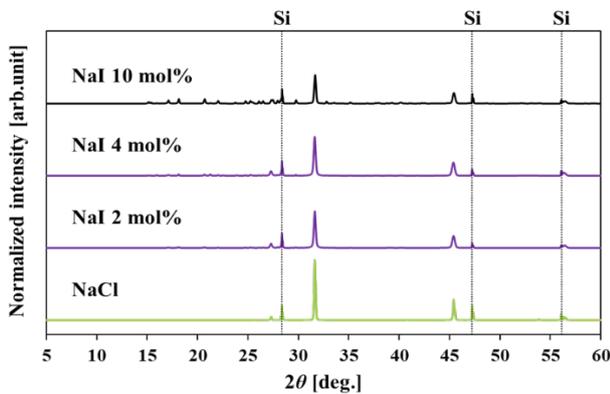
すと考えられる<sup>12)</sup>。さらに Flores-González ら<sup>13)</sup>は、LiAlX<sub>4</sub> (X = Cl, Br, I) のメカノケミカル合成に関する研究において、合成方法が結晶構造やイオン伝導性に与える影響を検討し、その結果、LiAlX<sub>4</sub> (X = Cl, Br, I) の格子歪は、ハロゲンイオンの半径が増加するにつれて (Cl<sup>-</sup> → Br<sup>-</sup> → I<sup>-</sup>)、単斜格子の歪みがわずかに減少することを示した。この変化は、単位格子がすべての方向で線形に拡大し、Li-X および Al-X 結合長が増加することに伴うものであり、これにより格子体積の増加が観察され、構造的な安定性に影響を与えない範囲で、格子歪の変化が予想されると結論づけている。この研究でも、助剤の使用は示していないが、合成条件の違いによって格子内の欠陥や歪みが変わり、それが材料の特性に影響を与えることが示唆される。以上のような事例は他にも多くあり、今後、機械的ミリング条件ならびに添加剤と格子歪の関係性をより明確にすることで、メカノケミカルプロセスによる固溶体設計の範囲は大きく広がるのではないだろうか。

### 3. 3 LAG 法によるメカノケミカル合成

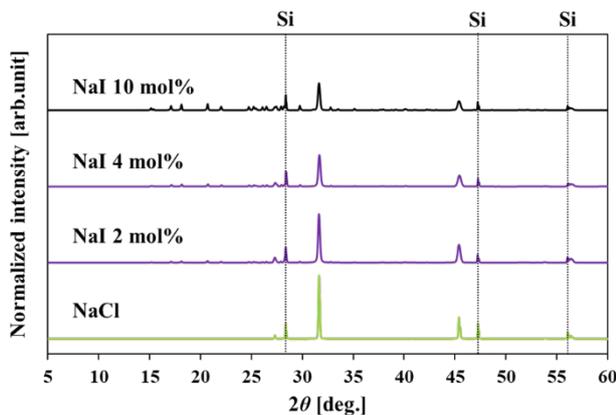
メカノケミカル反応において LAG 法を用いることで、反応が促進される研究が多くなされている<sup>14)</sup>。例えば、レスベラトロールとピペラジンを 1:1 で混合した共結晶を合成において、水、エタノール、またはエタノールと水の混合溶媒の使用し、乾式粉碎プロセスと比較した研究では、乾式粉碎では共結晶の形成が不完全であったが、水または水とエタノールの混合溶媒の使用によって一水和物の固相が得られている。純粋エタノールを用いた場合、実験室規模で 10~30 分の粉碎時間で高い結晶性と純度を備えた共結晶を与えることから、大規模共結晶化に最適な溶媒であることを示している。そこで、本系についても LAG 法を取り入れ置換反応が促進されるのか検討した。

LAG 法の適応では、様々な組成において回転速度 600 rpm、粉碎時間 120 min を固定条件とし、蒸留水の添加量を 10, 100 μL と変化させた。その XRD 分析結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。Fig. 8 および Fig. 9 より、どちらの添加量においても主要ピークの低角へのシフトは見られなかった。したがって、今回の LAG 法を取り入れた条件でも固溶体を得ることができなかった。しかし、今回の LAG 法の適用において、溶媒種の最適化につ

いては検討していないため、NaCl-NaI 系において直接的に固溶体を生成させるプロセスの開発にはまだ検討の余地があり、適切なボールミリング条件ならびに溶媒種条件の探索は引き続き実施すべきと考える。また、平衡状態図上で全率固溶ができるとされている NaCl-NaBr 系において、メカノケミカル法を用いた固溶体の作製に成功したことから、全率固溶が示されている NaBr-NaI 系でもメカノケミカル法により固溶体を作製できると考えられるので、多段階の置換反応も実施できると考えられる。



**Fig. 8** XRD patterns after Liquid Assisted Grinding by different composition (Adding 10  $\mu$ L distilled water, 600 rpm)



**Fig. 9** XRD patterns after Liquid Assisted Grinding by different composition (Adding 100  $\mu$ L distilled water, 600 rpm)

#### 4. 今後の課題

上記のように、メカノケミカル法により、直接 NaCl-NaI の幅広い組成における固溶体形成は見られなかった。しかし、今回のミリング条件で、NaCl-NaBr の固溶体は得られ、NaCl-NaI 系についても、NaI の低濃度領域では置換反応が起こった。これは、平衡プロセスとほぼ同じであり、メカノケミカルプロセスの長が活かされていない。そこで今後は、直接的ではなく間接的に NaCl-NaI 固溶体を作製する方法を検討する。NaBr-NaI 系が全率固溶<sup>15)</sup>を示すことを利用し、NaCl-NaBr 固溶体を作製した後、NaI を投入し、臭化物イオンとヨウ化物イオンを置換させる3成分系について逐次的置換反応による固溶プロセスを提案する。理想的な反応プロセスを次式に示す ( $x$ : 組成)。



これは、晶析過程ではなしえないメカノケミカル法ならではの固溶体作製プロセスであると考えられる。また、NG 法においても、今回のメカノプロセス条件は、NaCl-NaI 固溶体系にとって最適化されていない可能性があり、本研究の対象がハロゲン化ナトリウム固溶体が置換型であることを考えると、さらなる高速回転速度での粉碎が有効であると考えられ、塩化物イオンとヨウ化物イオンとの衝突エネルギーを上昇させることで、状態図における固溶限を越えた固溶が合成できると考えられる。

#### 5. 文献

1. Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination, 3<sup>rd</sup> ed., World Health Organization 2007
2. 文部科学省「食品成分データベース」, <https://fooddb.mext.go.jp/>
3. 「16億人の危機・ヨード欠乏症」, unicef, [https://www.unicef.or.jp/kodomo/teacher/pdf/an/an\\_01.pdf](https://www.unicef.or.jp/kodomo/teacher/pdf/an/an_01.pdf)
4. 「ヨード添加塩とヨード欠乏症」, [https://www.unicef.or.jp/kinkyu/haiti/2012\\_0926.htm](https://www.unicef.or.jp/kinkyu/haiti/2012_0926.htm)

5. J. C. M. HOLMAN, B.Sc., F.R.I.C., .M.Inst.Chem.E.,  
Bull. World Hit/h Org., 9, 231-239 (1953)
6. 渡邊龍三, メカニカルアロイングにおける合金粉末  
形成過程, 日本金属学会会報, Vol. 27, No. 10,  
799 – 801, (1988)
7. S.P.Gromakov and L.M.Gromakova, *Zh. Fiz. Khim.*,  
29 [4] 746(1955). See also Angelo Bellanca,  
*Periodico Mineral. (Rome)*, 10, 18(1939)
8. M.Amadori, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Mem.*  
*Classe Sci. Fis., Mat. Nat., Sez. I*, [5] 21, 471 (1912)
9. 田中勝久 著, 固体化学 第2版, 東京化学同人  
(2019)
10. 宇野良清ら 訳, 第8版キッテル固体物理学入門  
(下), 丸善(2005)
11. K. Polychronopoulou et al., *Appl. Mater.*  
*Interfaces*, 14, 33094–33119 (2022)
12. W. Schmidt et al., *RSCMechanochem.*, 2,273  
(2025)
13. N. Flores-González et al., *Materials Lett.*, 3,  
652–657 (2021)
14. R. Mitran et al., *Materials*, 17, 3145 (2024).
15. A.P.Obukhov, *Zh. Obshch. Khim.*, 3 [7] 787(1933)

# Synthesis of Iodine-containing Sodium Chloride Crystals using a Mechanochemical Method

Yoshiyuki Shirakawa, Shinta Kawaguchi

Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University

## Summary

Iodine is an essential trace element for the synthesis of thyroid hormones in humans and plays an important role in maintaining growth and metabolism. Iodine deficiency is known to cause various health disorders related to the thyroid gland. Currently, in Japan, sufficient iodine is obtained through the intake of seaweed, and deficiency is rare, but it remains a major nutritional issue worldwide. In particular, in landlocked and developing countries, the iodine concentration in soil and water is low, and residents' intake is insufficient. Therefore, since the 1990s, international organizations have promoted the spread of iodized salt as a countermeasure against iodine deficiency. However, conventional iodine addition methods such as spraying and mixing potassium iodide or sodium iodide have problems with the actual intake amount being reduced due to the sublimation of iodine components into the air during storage or uneven distribution in the container. Therefore, the development of salt products that can retain iodine for a longer period and more stably is required. Therefore, in this study, we investigated a method to form a homogeneous and stable solid solution by incorporating iodine compounds into the crystal lattice of sodium chloride, thereby reducing the risk of sublimation and segregation. We focused on the NaCl–NaI system and attempted to synthesize a solid solution at room pressure and temperature by mechanochemical processing (high-energy ball milling). This is because even in the NaCl–NaI system, where a solid solution is thermodynamically difficult due to the difference in ionic radius, it is possible to obtain a new solid solution phase by using mechanical energy.

First, we used a NaCl–NaBr system sample, which is known to have a complete solid solution, as a comparison, and performed mechanochemical processing and evaluated it by powder X-ray diffraction (XRD). As a result, the shift in the diffraction peak confirmed the change in lattice constant due to the formation of a solid solution, and the formation of a solid solution was confirmed in all concentrations. Next, we performed the same processing on the NaCl–NaI system, and the peaks of NaCl and NaI, which were clearly separated in the untreated sample, changed to peaks indicating the formation of a solid solution after processing in the low NaI concentration region, and a non-equilibrium solid solution was formed by the mechanochemical method. However, when the NaI composition became high, the formation of a solid solution throughout the sample became impossible under the milling conditions used in this study. In the future, we plan to optimize the operating conditions and use it in combination with the LAG method, as well as to consider a two-stage substitution from the NaBr solid solution, in order to investigate how to form a solid solution with a higher concentration of NaI.