

锂离子正极材料重点技术专利分析

田 凤

(青海省科学技术信息研究所有限公司, 青海 西宁 810008)

摘 要:正极材料是制造锂离子电池的关键材料之一, 占据电池成本的 25% 以上, 在锂离子电池中占据核心地位。该文对锂离子正极材料进行专利信息的挖掘和数据分析, 通过专利申请趋势、布局、企业专利实力对锂离子正极材料的技术专利展开分析, 总结了锂离子正极材料技术的发展、企业专利实力与保护情况。同时对主要用于动力型锂离子电池中的锰酸锂正极材料进行了申请态势、竞争格局、实力排查以及技术主题和技术功效的分析, 可为相关研发人员及企业开发外围专利或改进专利提供思路。

关键词:锂离子; 正极材料; 专利实力; 专利分析

中图分类号: TQ131.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)04-0091-09

锂离子正极材料的研究开始于 20 世纪 80 年代初, 此前正极材料处于基础研究时期, 而 21 世纪以来, 其主要集中在应用研究方面, 特别是在动力型锂离子电池中的应用。本文以锂离子正极材料为分析对象, 对全球锂离子正极材料的专利数据进行分析, 总结锂离子正极材料技术的发展、企业专利实力与保护情况。数据来源: 本文所使用的专利数据来源于德温特专利检索系统、欧洲专利局 (EPO) 世界专利数据库和中国专利数据库, 采用 Innography 等专利信息检索和分析平台。在专利检索方法上, 本文将参考 Frenken^[6]、Oltra 和 Jean^[7]、Haslam 等^[8] 的研究, 使用关键词检索法。关键词检索法可以通过定义关键词对分布在

不同专利分类中的技术进行合并检索, 可以克服 IPC 检索法的一些缺点, 确保专利信息的指向性。检索起始时间为申请日 (或优先权日), 即 1985 年 4 月 1 日, 检索截止时间为申请日 (或优先权日), 即 2016 年 9 月 20 日。

1 锂离子正极材料专利申请趋势与布局

根据锂离子电池正极材料全球和中国专利技术的发展趋势 (图 1) 可以看出锂离子电池正极材料专利技术的发展可以大致分为两个阶段。

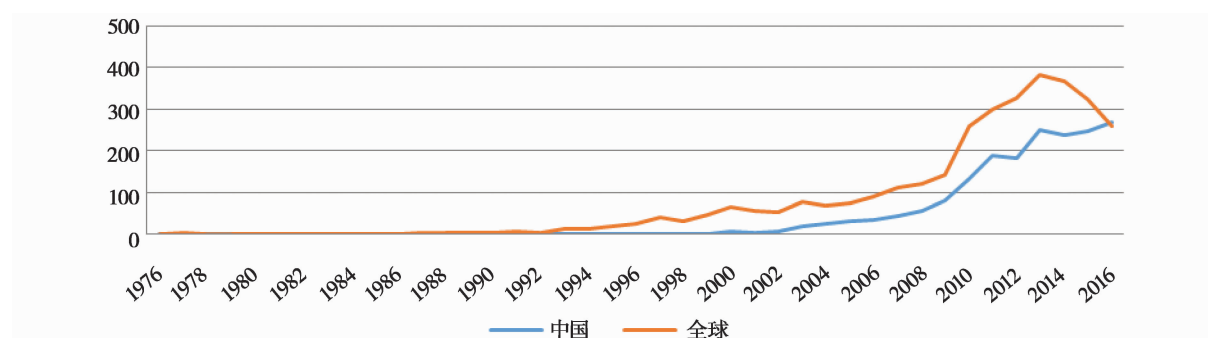


图 1 锂离子电池正极材料全球和中国专利技术的发展趋势

Fig. 1 Development trend of global and Chinese patent technology for cathode materials of lithium-ion batteries

收稿日期: 2018-04-21; 修回日期: 2018-07-24

基金项目: 青海省科技成果转化专项 (2016-GX-113)

作者简介: 田 凤 (1985-), 女, 助理研究员, 主要从事有关化学文献检索、竞争情报研究。Email: 28327827@qq.com。

技术萌芽时期(1976 年~1992 年) 1992 年以前,与锂离子二次电池正极材料相关的专利申请数量较少,1987 年以前专利申请总量在 10 件以下,发展到最高的 1991 年也仅有 6 件。这个时期由于锂离子电池正极材料的研发刚刚起步,技术上处于试探性的起步阶段,各大企业都只有零星的专利申请,申请的总量也比较少。

波动增长期(1993 年~) 从 1993 年开始,锰酸锂正极材料相关的专利申请数量开始稳步增长,1999 年突破 50 件,2000 年突破 60 件,2008 年突破 100 件,2012 年达到最高的 390 件,持续增长的势头特别明显。这表明从 1993 年开始,可能由于全球能源的匮乏、环境恶化的影响,世界各国开始重视新能源的开发利用,锂离子正极材料受

到研究人员的重视。全球申请量在 2013 年达到一个小高峰,全年申请量达到 390 件,此后申请量稍有减少,但依然维持在每年的 200 件以上。2006~2013 年全球申请量经历了一个飞跃式的增长,从 2006 年的 90 件暴增到 2013 年 390 件,增加到 4 倍多。2013 年之后出现缓慢的下降趋势,但还是保持高的申请量,这个趋势表明近年来锂离子正极材料受到持续升温的关注,可以预见未来若干年,该领域依然是热门的研究领域。

中国的锂离子电池正极材料专利技术的发展趋势大体上与全球的发展趋势类似,中国从 1999 年开始才有了第一件专利的申请,从 1999 年之后,中国的正极材料专利申请量快速增长,到 2016 年时突破 250 件。

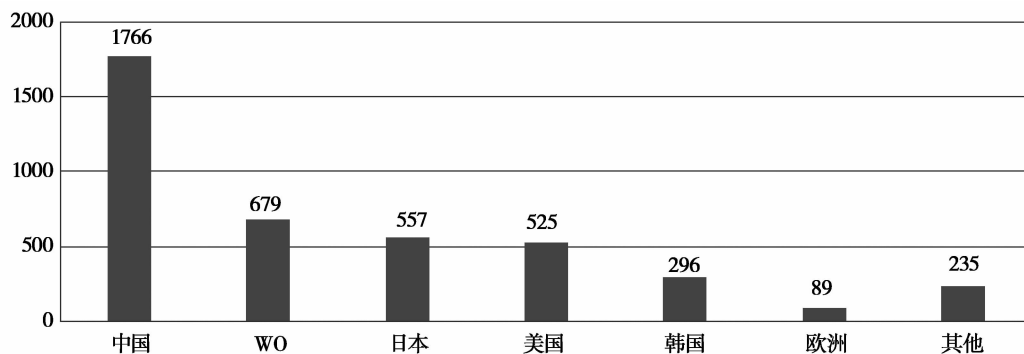


图 2 锂离子电池正极材料专利申请总量国家地区排名

Fig. 2 The total amount of patent application of cathode materials for lithium ion batteries

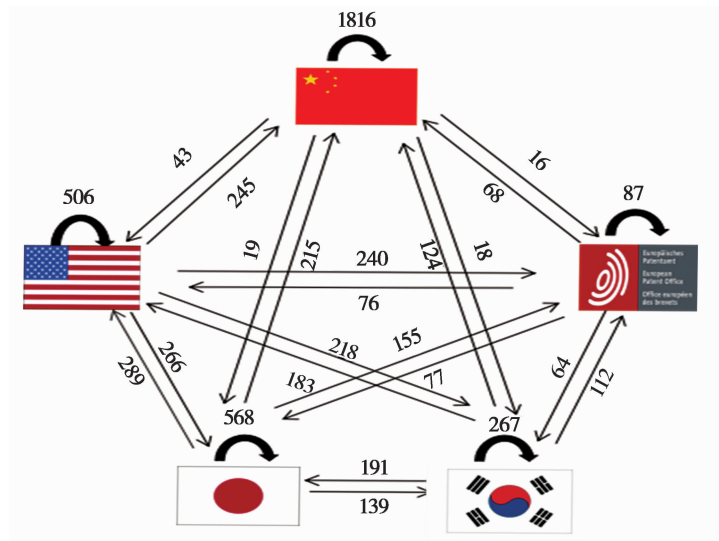


图 3 锂离子正极材料专利申请五局流向

Fig. 3 Five bureaus flow of lithium ion cathode materials

图2显示了锂离子电池正极材料专利申请全球排名前五位国家或地区的排名情况。图中,中国专利的申请量位于首位,为1 766件;紧随其后的是日本,为557件;第三位至第五位分别为美国(525件)、韩国(296件)和欧洲(89件)。中国不算是传统的技术强国,但是近年来国内企业专利意识增强,开始大量提交专利申请,为自己的技术寻求专利的保护,从而在申请数量上后来居上。日本是传统的技术强国,特别是资源匮乏,其在新能源研究领域一直走在世界前列,具有很强的技术实力,美国是技术大国,同时也是市场大国,不但本国申请量多,外国进入美国的PCT申请量也很多。韩国情形与日本类似,其电池产业也非常发达。欧洲虽为经济、技术发达地区,但申请量仅居第五位。

图3是锂离子正极材料专利申请的五局流向图。从图中可以看出,在整个锂离子正极材料领域,在中国申请人的专利申请量最大,总共有1 816件。虽然是这样,但是申请基本集中在国内,向其他四局输出的专利数量很少,不足百件。与其他四局向中国输出的专利来看,中国完全处于专利逆差的地位。外国专利在中国的密集布局,使得中国生产锂离子正极材料的企业存在很大侵权的风险。日本和美国专利申请量实力相当,他们向其他三局的专利申请流出量均高于其流入量,日本和美国相对于其他各国/地区处于专利顺差的地位。

2 锂离子正极材料企业专利实力

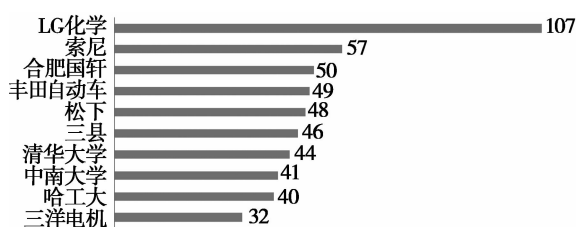


图4 锂离子电池正极材料全球主要申请人

Fig. 4 Major applicants for lithium ion battery cathode materials

图4是对锂离子电池正极材料的主要申请人的申请总量进行的统计分析。结果表明,排名靠

前的申请人仍以日本为主,前十位申请人中有4家日本公司,2家韩国公司,1家中国公司和3家高校。其中韩国的LG化学和日本索尼的申请量分别位居第1位和第2位,其申请量分别高达107件和57件,中国的合肥国轩高科动力能源有限公司和日本的丰田分别位于第三和第四位。

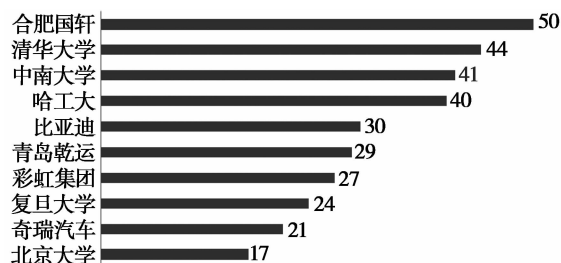


图5 锂离子电池正极材料国内主要申请人

Fig. 5 Main applicants for lithium ion battery cathode materials

从图5中可以看出在锂离子电池正极材料国内的前10位申请人中,院校占了5位,企业占了5位,企业和高校在锂离子电池正极材料专利申请方面各占一半,如果能够加强企业和院校的合作,则能够进一步促进我国锂离子正极材料的发展。

3 锰酸锂正极材料专利分析

3.1 全球专利申请全球态势

锰酸锂专利技术的发展大致分为两个阶段。

技术萌芽期(1987~1992年) 在1992年以前,与锰酸锂正极材料相关的专利数量比较少。这个时期由于锰酸锂正极材料的研发刚刚起步,技术上处于试探性阶段,各大企业都只有零星的专利申请,申请总量也较少。

波动增长期(1993年至今) 从1993年开始,锰酸锂相关正极材料相关的专利数量开始稳步增长,2000年突破30件,2000年至2009年间锰酸锂的相关专利呈现波浪式的上升和下降,但基本上都维持在30件左右,表明从1993年开始,锰酸锂正极材料在锂离子电池领域开始受到研究人员的重视。全球申请量在2014年达到一个高峰,全年申请量达145件,此后申请量有所减少,

但依然维持在每年 100 件左右。2011 年全球申请量从 2010 年的 84 件陡增到 133 件,增加了差不多一倍。2015 年末 124 件,2006 年 99 件。虽然稍有减少但依然保持在一个较高的水平。这个

趋势表明近几年锰酸锂正极材料由于成本低(为磷酸铁锂的一半不到)、比容量高、安全性能好等技术上的优势,同时磷酸铁锂等主流正极材料遇到技术上的瓶颈,正受到越来越多的重视(图 6)。

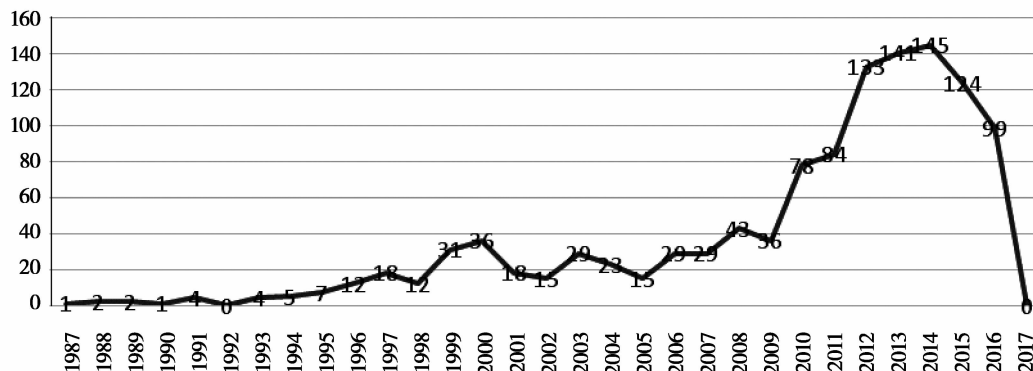


图 6 锰酸锂正极材料领域专利申请全球态势

Fig. 6 Patent application of lithium manganese oxide cathode materials in the world

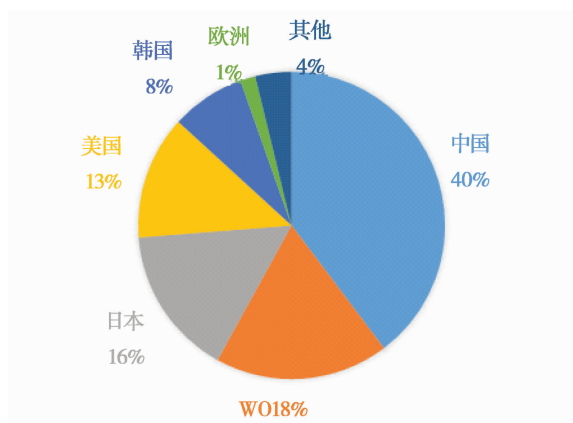


图 7 锰酸锂正极材料专利申请全球份额

Fig. 7 A global share of patent applications for lithium manganese dioxide cathode materials

3.2 全球竞争格局

从图 7 可以看出,中国的申请人占了全球申请量的 40%。紧随其后的是 WO(世界知识产权组织),为 18%。排名第三至五位的分别是日本 16%、美国 13%、韩国 8%。中国虽然是个资源大国,但人均能源大大低于世界平均水平,例如煤炭和水利资源人均拥有量仅相当于世界平均水平的 50%,石油、天然气人均资源拥有量仅为世界平均水平的 1/15 左右。近年来,我国逐渐重视新能源、清洁能源的开发利用,锂离子电池作为一种应

用前景很好的清洁能源,正越来越多地得到我国政府、企业、研究单位的重视。日本是能源技术大国,由于其本土资源匮乏,特别重视能源技术开发,在锂离子电池技术领域领先世界,其在锰酸锂正极材料技术方面也处于领先地位。排名第四的美国也是电子技术强国,在锂离子电池领域发展也较快。排名第五位的韩国是传统的技术先进的发达国家,其锰酸锂正极材料的申请量也较大。由此可见,排名前五位的五个国家的申请总量达到 95%,表明锰酸锂正极材料的技术集中非常明显,几乎都掌握在几个技术大国手中。

3.3 专利实力排查

从图 8 中可以看出,排名前 10 位的申请人来自韩国、中国、日本和美国四个国家。值得注意的是排名第 1 和第 5 的两位的申请人分别是 LG 化学和三星。考虑到韩国申请量排名仅为全球第五,韩国的技术集中情况非常明显,锰酸锂正极材料专利技术都掌握在少数几个大公司手中。除前两位以外,排名前 10 位中有 4 位申请人来自中国,这与中国申请量排名全球第一的状况也是相应的。这些申请人的申请量都相差不大,均在 20 件左右,表明中国研发锰酸锂材料的公司较多,技术分布也较均衡。

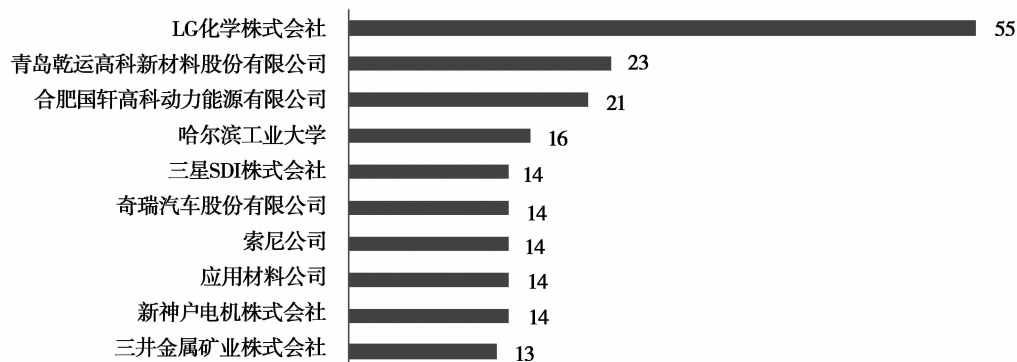


图8 全球申请量排名前10位的申请人

Fig. 8 Top 10 applicants for global applications

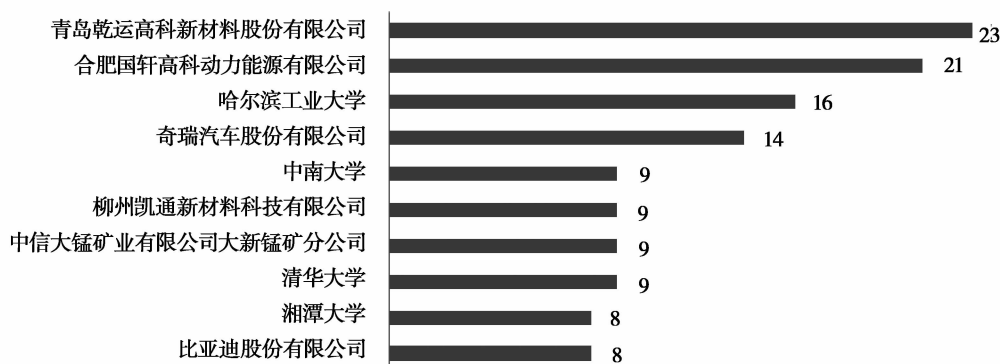


图9 锰酸锂正极材料专利申请在华排名前10位的国内申请人

Fig. 9 Lithium manganese oxide patent material patent application top 10 domestic applicants in China

在华国内申请人排名由图9可见,排名前三位的申请人中两个是企业(青岛乾运高科新材料股份有限公司23件、合肥国轩高科动力有限公司21件),一个是高校(哈尔滨工业大学16件),表明锰酸锂正极材料实用性很强,较多的受到企业关注。奇瑞汽车股份有限公司是一家汽车企业,其锰酸锂正极材料相关申请量居第四位,说明其比较重视电动汽车技术的开发,并已经深入研究到锂离子电池正极材料领域。排名第五位的中南大学在锂离子电池、锂空电池、太阳能电池、储氢、储能、钒电池等领域都有较强的实力,其锰酸锂正极材料申请量排名第四表明其在锂离子电池新型正极材料的研发上面实力较强。排名第10位的是比亚迪,比亚迪是以电池技术起家的大型企业,其商品化的电动汽车大多装备了磷酸铁锂离子电池,但是磷酸铁锂电池近年来面临一些技术上难以突破的瓶颈,如低温性能差、产品一致性差等先

天缺陷,比亚迪也开始重视锰酸锂正极材料的研发。排名前10位的申请人中,公司企业占6位,高校占了4位,表明国内较多技术还掌握在企业手中,若能加强企业和高校之间的合作,将这部分技术成果转化,必将大大增强国内企业的实力。

3.4 技术主题分析

目前锰酸锂正极材料专利申请主要集中在提高充放电循环性能、改善高温下放电性能、提高放电比容量、提高倍率性能、简化制备工艺、提高结构稳定性以及提高电导率七个方面。关于高性能锰酸锂材料的技术问题分布,如图10所示,其中最突出解决的技术问题就是提高充放电循环性能、提高放电比容量以及改善高温下放电性能这三个方面,申请量分别为240件、134件和116件。对于提高倍率循环性能、提高结构稳定性和简化制备工艺这三个方面的技术问题,申请量分别为

70 件、67 件以及 70 件,占比接近。另外对于解决提高电导率这一方面的技术问题,专利申请涉及

25 件。对于其他方面的技术问题,专利申请量为 59 件,涉及颗粒尺寸的控制、安全性等方面。

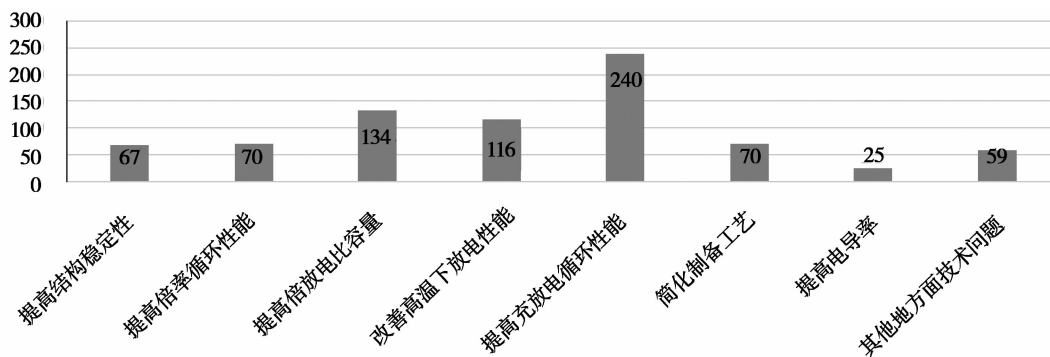


图 10 高性能锰酸锂解决技术问题方面的专利申请分布

Fig. 10 Patent application distribution of high-performance lithium manganate for solving technical problems

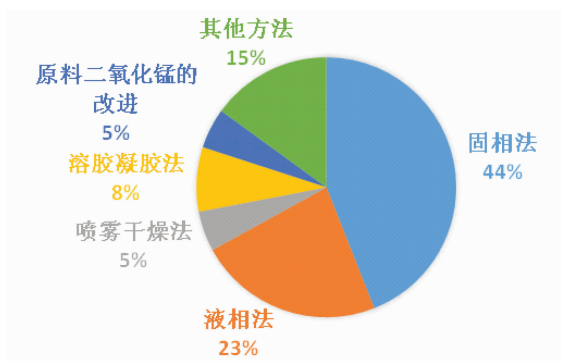


图 11 高性能锰酸锂的制备工艺专利申请分布情况

Fig. 11 Distribution of patent applications for preparation of high-performance lithium manganate

为解决这些问题,很多学者对锰酸锂进行改性研究。改性方法主要包括阳离子掺杂、阴离子掺杂和表面包覆等,通过这些方法来提高结构的稳定性或阻止电解液与材料接触以防止 Mn 的溶解。解决上述技术问题主要涉及制备方法的选择

及改进工艺、掺杂元素、表面改性以及元素配比调整等四个方向的技术手段,其他技术手段共计 96 件,比较分散。

图 11 为高性能锰酸锂材料采用的制备方法及其改进这一技术手段专利申请情况,其中涉及工业生产上常用的固相法占 44%、液相法占 23%、溶胶凝胶法占 8%、喷雾干燥法占 5%,原料二氧化锰的改进占 5%,涉及的其他方法如水热法等工业上并不常见应用的制备方法占比达 15%。总体来看,专利申请侧重传统的固相法和液相法的改进等方面的专利技术保护。

图 12 是包覆改性专利申请分布情况,具体包括碳包覆、金属氧化物包覆等,各为 25 件和 50 件,其中涉及锰酸锂正极材料和其他正极材料的混合/包覆是目前近些年的研究热点,专利申请量为 46 件,对其他包覆手段如聚合物包覆等具有 17 件。

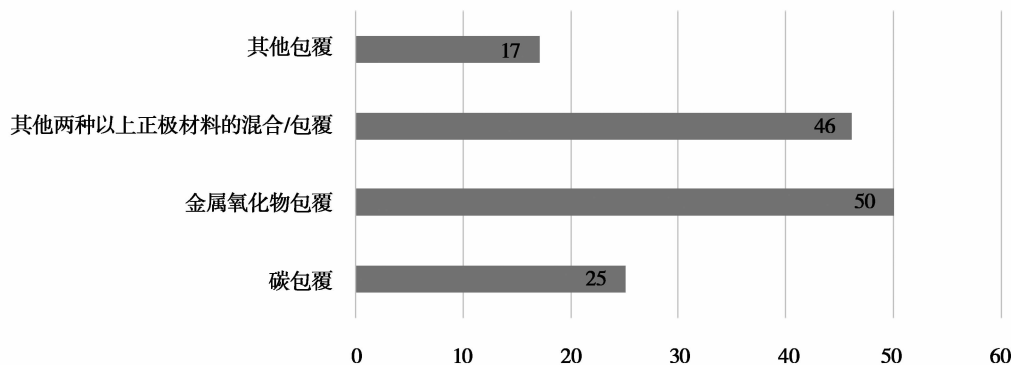


图 12 采用包覆手段对高性能锰酸锂的改性专利申请量分布情况

Fig. 12 Distribution of patent application amount of modified lithium manganate modified by coating method

图 13 是锰酸锂正极材料掺杂改性的集中主要掺杂方式,其中主要的掺杂方式如阳离子掺杂的专利申请量占 75%,双离子掺杂改性方式占 22%,涉及富锂掺杂改进的申请量虽然很少(占 3%),但是本领域研究人员非常重视。

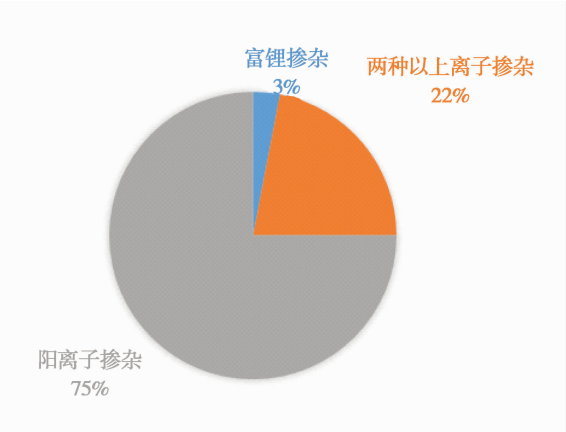


图 13 采用掺杂对高性能锰酸锂的改性专利申请量分布情况

Fig. 13 Distribution of patent application amount of modified lithium manganate modified by doping

3.5 技术主题与技术功效分析

专利技术主要集中在采用制备方法的改进、掺杂金属和/或非金属离子以及表面包覆改性这三种技术手段,解决提高放电比容量、提高充放电循环性以及简化制备工艺这三种技术问题方面,

如表 1 是解决的技术问题所对应采用的技术手段的专利申请情况。

从表中可看出,涉及制备方法改进的专利首先要解决的技术问题是提高充放电循环性能,其次是提高放电比容量以及简化工艺,涉及的专利申请量分别为 119 件、63 件以及 49 件。

综合来看,采用制备方法以及工艺改进、掺杂元素这两种技术手段是最容易实现的技术手段,也是国内外应用的最多的技术手段,其专利数量占比超过 80%。其主要解决的问题是提高充放电循环性能、提高放电比容量以及简化制备工艺从而降低生产成本。虽然这两种技术手段主要解决上述电化学性能问题,但也可以决绝其他技术问题。其中,通过制备工艺的改进其效果最为突出,几乎可以解决全部技术问题,因此得到科研人员的广泛采用。从研发角度出发,通过掺杂元素、改变反应条件(即制备方法的改进)这两种技术手段应当作为优先考虑的对象,原因有两个,一是因为已经有众多相关专利文献可以借鉴,因此在研发过程中可以避免走很多弯路,能过省去很多重复性的工作,提高工作效率;二是因为掺杂元素类型、制备工艺过程的反应条件的改进等对材料的性能影响很大,其中涉及的很多方面对科研人员来说都还未曾涉及。因此,通过上述手段来提高结构稳定性、提高倍率循环性能以及提高电导率时至今日仍然可以大有作为。

表 1 主要解决的技术问题所对应采用的技术手段的专利申请状况

Table 1 Patent application status of technical means adopted by major technical problems

技术问题	制备方法改进	掺杂元素	表面改性	元素配比调整	其他技术手段
提高结构稳定性	41	25	14	2	3
提高倍率循环性能	33	20	18	2	11
提高放电比容量	63	56	26	3	19
改善高温下放电性能	47	42	37	4	13
提高充放电循环性能	119	87	54	10	32
简化制备工艺	49	14	9	3	8
提高电导率	6	4	11	0	7
其他方面技术问题	22	8	2	1	24

再者,可以考虑表面改性这一技术手段,其能够解决的技术问题较为全面,包括提高充放电循

环稳定性、提高倍率性能、提高放电比容量以及改善高温下放电性能。虽然其专利申请数量较前所

述的少一些,但是涉及解决的技术问题却很全面,涉及动力锂离子电池生产、应用以及安全方面的问题,很可能作为未来发展的突破口。还有,元素配比调整这一技术手段主要用于提高充放电循环性能,解决其他技术问题涉及的专利非常之少。上述技术手段实施起来可能难度并不大,但可以解决的技术问题相对较少,从而限制了其应用。从研发角度来看,这些技术手段的专利数量不多,可以借鉴的技术少,也有的因产业应用存在障碍等问题,导致专利产出较少。

综上所述,从研发的角度来说,如果可以借鉴的文献较多,即采用掺杂元素改性、改进制备工艺及方法、表面包覆这三种技术手段提高安全性、倍率性、循环性、导电性能、充放电性能和比容量是目前研究的热潮,则难免会遇到的专利壁垒,可能会限制对这些手段的具体应用。从专利数量来看,各专利权人是从提高安全性、倍率性、循环性能、导电性、充放电性能和比容量作为研究的切入点,将这些方面作为研发的切入点是很容易想到的,也可以借助之前的专利文献开发一些外围专利或改进专利。如果选择居于次位的掺杂取代元素,解决的技术问题较为广泛,并且具有进一步的研发空间,研发人员在该方面可以继续关注。相对来说,专利申请量少,遇到的专利壁垒也较少,可开发的空间也很大。当然,这些技术手段如果历年的专利文献涉及某些技术问题很少或没有,可能与进行该方面的研发难度相对较大也有一定的关系。

4 结 论

全球范围内涉及锂离子正极材料方面的专利申请共 3 440 件,在中国申请有关锂离子正极材料技术方面的专利有 1 766 件,日本在锂离子正极材料技术方面的专利申请量为 557 件,美国的锂离子正极材料方面的专利申请共有 525 件。但在全球排名前十的申请人中有 5 位来自日本,4 位来自中国。排名第一的是韩国的 LG 化学株式会社。可见韩国在该领域中的集中度较高,中国在该领域中的专利集中度不高。青海省申请中涉及锂离子正极材料技术的专利申请有 12 件。

从锂离子正极材料企业专利实力来看,全球

前十位申请人中有 4 家日本公司,2 家韩国公司、1 家中国公司和 3 家高校。国内前十位申请人中,院校占了 5 位,企业占了 5 位,可以看出,如果企业和院校能够加强合作,那么能够更进一步促进我国锂离子正极材料的发展。

从全球范围内锂离子正极材料技术的发展情况来看,1990 年以来在中、日、美、韩同时申请的专利中锰酸锂、磷酸铁锂、三元、钴酸锂的专利数量较多。锰酸锂正极材料专利主要集中在提高充放电循环性能、改善高温下放电性能、提高放电比容量、提高倍率性能、简化制备工艺、提高结构稳定性以及提高电导率七个方面。其中通过制备方法改进、掺杂元素、表面改性、元素配比调整等来提高充放电循环性能是重点。目前青海省锂离子正极材料的专利申请量很少,还不足 10 件,且主要集中在三元正极材料的制备上,其他锂离子正极材料的申请几乎没有。青海盐湖研究所在锂离子正极材料方面有少许专利的申请,锂离子正极材料的制备方法涉及多种,如高温固相法、喷雾干燥法、溶胶凝胶法等,并通过掺杂和碳包覆等手段对锂离子正极材料进行改进。企业主要采用的制备方法是高温固相法,并通过掺杂和碳包覆对锂离子正极材料的性能进行改进。

参考文献:

- [1] 张克宇,姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(01): 166 - 172.
- [2] 邹邦坤,丁楚雄,陈春华. 锂离子电池三元正极材料的研究进展[J]. 中国科学: (化学), 2014, 44(7): 1104 - 1115.
- [3] 万洋,郑莽估,贾敦敏. 锂离子电池正极材料磷酸锰锂研究进展[J]. 化学学报, 2014, 72(5): 537 - 551.
- [4] 姜静,王云飞,初志勇. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂改性技术专利分析[J]. 中国科技信息, 2016, (16): 101 - 103.
- [5] 黄海花,安洪涛. 锂离子电池主要正极材料在华专利的分析[J]. 电池, 2015, 45(3): 168 - 170.
- [6] Frenken K, Hekkert M, Godfroij P. R&D, portfolios in environmentally friendly automotive propulsion: variety, competition and policy implications[J]. Technological Forecasting and Social Change, 2004, 71(5): 485 - 507.
- [7] Oltra V, Saint Jean M. Variety of Technological Trajectories in Low Emission Vehicles (LEVs): A patent data analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 17(2): 201 - 213.
- [8] Haslam G E, Jupesta J, Parayil G. Assessing Fuel Cell Vehicle Innovation and the Role of Policy in Japan, Korea, and China [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, (37):

14612 – 14623.

Analysis of Key Technology Patents for Lithium Ion Cathode Materials

TIAN Feng

(Qinghai Institute of scientific and Technical Information Co. , Ltd. ,Xining, 810008, China)

Abstract: Cathode material is one of the key materials for manufacturing lithiumion batteries. It occupies more than 25% of the battery cost. Its performance directly affects the performance of the battery. It occupies a core position in the lithiumion battery and is also an important factor affecting battery performance and price. At present, the cathode materials for lithium ion batteries that have been industrialized mainly include lithium cobaltate, lithium manganate, lithium nickelate, nickel-cobalt-manganese-manganese trihydride, and lithium iron phosphate. This paper analyzes the cathode material of LiMn_2O_4 battery as the object of analysis. At the same time, it makes a detailed analysis of the trend and layout of the patent application of lithium ion battery cathode materials and the development of the technology.

Key words: Lithiumion; Cathode material; Patent strength; Patent analysis

(上接第22页)

Preparation of MgNiAl-LDHs and Its Application in Anti-aging of Polypropylene

GUO Fan^{1,2,3}, LIU Zhi-qi^{1,2}, CHEN Xiao-ying^{1,2}, LI Li-juan^{1,2}, LI Na^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: MgNiAl-LDHs had been synthesized by decomposition method. We studied the impact on synthesizing MgNiAl-LDHs at different temperatures and different amounts of urea. The characteristics of the MgNiAl-LDHs were investigated by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). We added MgNiAl-LDH into PP to obtain MgNiAl-LDH/PP composites and then texted the influence of the loading of MgNiAl-LDH on the composites by accelerating aging and measuring the mechanical properties. The results showed that MgNiAl-LDHs can be synthesized well at the temperature of 100 °C with the urea / ($\text{Mg}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$) molar ratio of 2.5:1. The anti-aging dates demonstrated that composites anti-aging had increased considerably and the tensile strength could remain constant when the loading of the MgNiAl-LDHs was at 6 wt% under UV light irradiation.

Key words: MgNiAl-LDHs; Polypropylene (PP); Anti-aging; Composites