Luigi Cajani ha insegnato storia moderna presso la Facoltà di Lettere e Filosofia della Sapienza Università di Roma e didattica della storia nella Scuola di Specializzazione per l'Insegnamento Secondario del Lazio dal 1999 al 2008 e nel Tirocinio Formativo Attivo alla Sapienza nel 2012-2013 e 2014-2015. Nel 2001 è stato uno dei coordinatori della Commissione di studio per il programma di riordino dei cicli di istruzione, presso il Ministero della Pubblica Istruzione. È stato fondatore e presidente della International Research Association for History and Social Sciences Education (IRAHSSE). Attualmente è Assoziierter Wissenschaftler del Georg-Eckert-Institut für internationale Schulbuchforschung di Braunschweig (Germania), istituzione specializzata nella ricerca sui libri scolastici, in particolare di storia, geografia, educazione civica e (solo recentemente) anche su quelli dell'insegnamento religioso.